

Chem.
58.^g

Studien

über

quantitative Bestimmungsmethoden

der

Gerbsäueren

von

Carl Otakar Čech.

GIESSEN.

DRUCK VON WILH. KELLER.

1867.

Chem. 58³₌

Čech

Quantitative Analysen der Gerbsäuren

von

Carl Otakar Čech.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
in der
Philosophie

vorgelegt
der hohen philosophischen Facultät
der
Großherzoglich Badischen
Ruprecht-Carolinischen Universität zu Heidelberg

durch
Carl Otakar Čech
aus Prag.

Heidelberg,
den 20. Mai 1867.

Inaugural-Dissertation

Erlangung der Doctorwürde



der hohen philosophischen Facultät

der

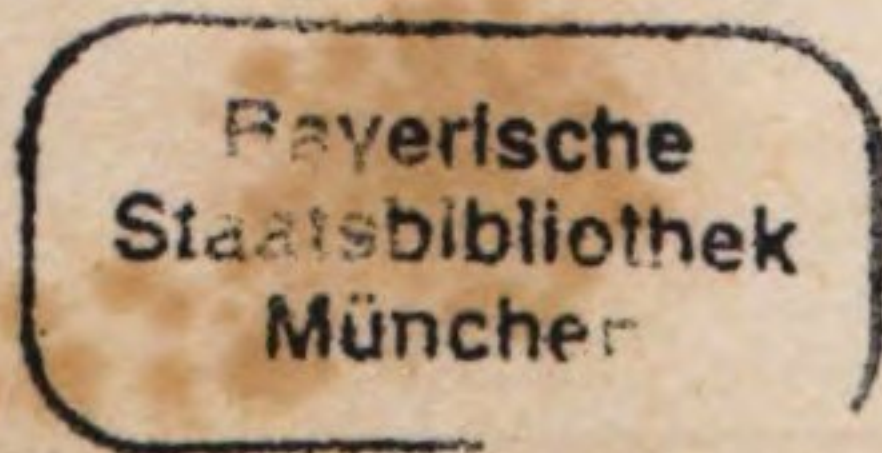
Großherzoglich Badischen

Universität zu Heidelberg

durch

Carl Oskar Goltz

am 1. Juni



Heidelberg

1867

Preisaufgabe

des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich,

approbirt von der

grofsherzoglich Badischen Ruprecht-Carolinischen Universität
zu Heidelberg :

Studien

über

quantitative Bestimmungen

der

Gerbsäuren in Gerbematerialien

von

Carl Otakar Čech.

Heidelberg

1867.

Preisangabe

des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich

angeführt werden

geographisch-kartographisch-geographisches Institut

zu Heidelberg :

Verlag

über

quantitative Bestimmungen

von

Gerbsäuren im Gerbmateriale

von

Carl Oskar Oerter

Heidelberg

1891

Vorwort.

Das Thema der im Jahre 1865 ausgeschriebenen Preisaufgabe des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, an dessen Lösung ich schritt und welchem gerecht zu werden ich nach Kräften strebte, lautet folgendermaßen :

„Es bestehen viele Vorschläge zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in Gerbematerialien, unter welchen am meisten Eingang gefunden haben möchten die Methoden :

1. von H. von Fehling, modificirt durch G. Müller (Leimlösung mit Alaun).

2. von H. Fleck (essigsames Kupferoxyd).

Andere sind aber :

3. von Monier (compt. rend. XLVI, 577; Dingl. polyt. Journ. CXLVIII, 209).

4. von J. Persoz (traité de l'impression des tissus, I, 282).

5. von Hammer (Journal für prakt. Chemie LXXXI, 159).
6. von J. Löwenthal (Journ. f. prakt. Chem. LXXXI, 150).
7. von Handtke (Journ. f. prakt. Chemie LXXXII, 345).
8. von B. W. Gerland (Zeitschr. f. analyt. Chemie II, 419; Jahresbericht von Will 1863, 713).
9. von Mitenzwey (Journ. f. pr. Chem. XCI, 81).
10. von R. Wildenstein (Zeitschr. f. analyt. Chem. II, 137; polytechn. Centralblatt 1864, S. 1032).
11. von Commaille (Compt. rend. LIX, 399; polytechn. Centralblatt 1865).

Es soll eine genaue vergleichende Untersuchung über die Zuverlässigkeit und Schärfe, welche einer jeden dieser Methoden zukommen, angestellt und eine übersichtliche kritische Beleuchtung der übrigen Vortheile, die sie etwa bieten, oder ihrer Schwächen gegeben werden. Hierzu darf die Arbeit von F. Gauhe (Zeitschrift für analyt. Chemie 1864, 122), welcher Versuche über einige der genannten Methoden anstellte, benützt werden.“

Indem ich mich an diese Arbeit wagte, betrat ich ein Feld, welches, obzwar bereits von vielen hervorragenden Fachmännern gepflegt, uns dennoch des Positiven, Unumstößlichen noch wenig bietet. Die spärlichen zur Verfügung stehenden theoretischen Untersuchungen, sie machen eine allseitige Beantwortung dieser Frage ungemein schwer. Die Gerbsäuren, ihre eingehende Kenntniss, ein sich Zurechtfinden in ihre Constitution, eine klare systematische Gruppierung ihrer Umwandlungsproducte und Derivaten, ihre Beziehungen zu verschiedenen sie beeinflussenden Momenten — sie harren noch zum grossen Theile der Beleuchtung und Aufklärung von Seiten der Chemiker. Doch das Bewusstsein, unter der gütigen Aufsicht Herrn Professor Bolley's in der kurzen Zeit von sieben Monaten das Möglichste leisten zu können, die Ueberzeugung ferner, dass es mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist, wo nicht die Gunst der Umstände fördernd einwirkt, wirklich positive Resultate von weittragender Bedeutung zu erzielen, bestimmen mich, eine gewissenhafte Zusammenstellung meiner Beobachtungen diese meine Studien hiermit einem wohlwollenden Urtheilsspruche zu unterbreiten. Doch ausser dem rein technischen Theile dieser Arbeit erachtete ich es für nothwendig, auch einige Notizen über mikroskopische Studien der in den Tanninlösungen vorkommenden Fer-

mentationsspilze zu veröffentlichen. Ich erfreute mich bei dem Studium derselben der freundschaftlichen Unterstützung meines hochgeehrten Professors der Botanik, Herrn Dr. Carl Cramer, und darum ergreife ich die günstige Gelegenheit, hiermit dankbar seiner ausgezeichneten Güte zu gedenken.

Zürich, 20. April 1867.

Ueber

Darstellungs-Methoden reinen Tannins.

Das erste, woran ich bei der Ausführung meiner Arbeit denken mußte, war der Umstand, alle die zu vergleichenden quantitativen Bestimmungsmethoden auf ein und dasselbe Verhältniß zurückzuführen, alle auf ein und dasselbe Prüfungsmaterial zurückzuleiten, nur von einem einzigen, in allen seinen Eigenschaften homogenen Körper auszugehen, und so eine Art Scala, Probirstein mir zu schaffen.

Diefs ist selbstverständlich, man muß hierbei alle bei der Prüfung der verschiedenen Gerbematerialien erzielten Resultate auf reine Gerbsäure beziehen.

Ich stellte mir also nach den verschiedenen in Anwendung gebrachten Vorschriften Gerbsäure dar und da ich bereits hiebei Gelegenheit hatte Vergleiche anstellen zu können zwischen Darstellungsmethode und Product, und da ich, wie später gezeigt wird, zu interessanten Resultaten gelangte, inwiefern die Darstellungsweise das Product, dessen Güte und specifische Eigenschaften beeinflusst, so sei hier auch

der Wege erwähnt, auf welchen ich dazu gelangte, für meine Zwecke chemisch-reines Tannin zu erhalten.

Ganz absehend von den Methoden Mohr's, Brandes' und Guibourt's, welche im Pelouze'schen Deplacirungsapparat Galläpfelpulver, mit wechselnd zusammengesetzten Mischungen von Wasser, Alkohol und Aether digeriren, wandte ich mich an Berzelius' Recept, welches die Eigenschaft der Gerbsäure benützt, aus wässerigen Lösungen durch Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt zu werden. Grob zerstossene Galläpfel werden einigemal mit Wasser ausgekocht, wodurch die in ihnen enthaltene etwa 60 pC. betragende Gerbsäuremenge und ausserdem färbende Substanzen, Extractivkörper — Gallussäure, Staubtheilchen — ausgezogen werden.

Den Galläpfeln vollständig ihren ganzen Gerbsäuregehalt zu entziehen gelingt bei kleineren Mengen nach etwa viermaligem Auskochen, wobei dann die abfiltrirte Flüssigkeit wohl nur einen Stich ins Gelbe hat.

Wo es sich aber um Gewinnung gröfserer Gerbsäuremassen handelt, mufs man wohl etwa 500 Grm. Galläpfel in Arbeit nehmen, welche, um das lästige Zusammenballen zu verhindern, wobei dann die gebildeten Klumpen schwieriger von heifsem Wasser durchdrungen werden, die Galläpfel in groben erbsengrofsen Stückchen zur Verarbeitung gewählt werden.

Fünfhundert Gramm viermal mit je ebensoviel Wasser ausgekocht, geben ein fast schwarzes Decoct, aus welchem sich beim Stehenlassen Staubtheilchen, Cellulose, Trümmer und Extractivkörper als braune Flocken absetzen.

Kocht man hingegen nur etwa 10 Grm. Galläpfel erschöpfend mit Wasser aus und verdünnt das Decoct auf 1 Litre, dann ist die Farbe desselben gelblich-braun und geht stets trübe durchs Filter.

Versetzt man die schwarze Flüssigkeit mit wenig verdünnter Schwefelsäure, so setzen sich alsbald trübende Substanzen von zähem, schleimartigem Habitus ab.

Man entfernt diese durch Filtration und versetzt das Filtrat mit etwas mehr Schwefelsäurehydrat, wodurch sich nun in größeren Massen Extractivkörper von schwarzer Farbe absetzen, ein schmieriges zähes, an den Fingern haftendes Gerinsel, welches stets geringe Mengen Gerbsäure mit aufnimmt und getrocknet eine schwarze pechartige, glasig glänzende, spröde Masse liefert.

Dieser Niederschlag wurde abermals durch Filtration getrennt und man versetzt nun das Filtrat so lange mit concentrirter Schwefelsäure, als aus der dunklen Flüssigkeit ein weißer, flockiger, massiger Niederschlag niederfällt.

Es ist die Gerbsäure, welche in Schwefelsäure unlöslich, aus dem Decoct niederfällt und mit der Schwefelsäure eine Verbindung von Schwefelsäure-Tannin bildet, die als eine unbeständige Verbindung, als ein Gemisch beider Säuren betrachtet wird, und aus welcher die Schwefelsäure durch Wasser wieder herausgewaschen, die Gerbsäure hingegen für sich gewonnen werden kann.

Der massenhafte weiße Niederschlag ballt sich alsobald zu einer brüchigen, rauh anzufühlenden körnigen Substanz, welche an den Fingern nicht mehr klebt und sich bald dunkel bis braun färbt.

Man preßt die Masse zwischen Filtrirpapier, bis dieselbe trocken ist und löst sie in Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Der Lösung setzt man fein geriebenes kohlen-saures Bleioxyd im Ueberschusse zu, wobei die Kohlensäure unter

Aufbrausen entweicht, schwefelsaures Bleioxyd niederfällt und die Gerbsäure in Lösung bleibt.

Die Menge des anzuwendenden Bleiweisses ist eine ziemlich bedeutende, da die letzte Spur Schwefelsäure, welche lange noch Trübungen des Filtrates mit Chlorbaryum hervorruft, schwierig zu entfernen ist.

Filtrirt man nun vom schwefelsauren Oxyd ab, und verdunstet das abgedampfte Filtrat unter der Luftpumpe, so sollte man reine Gerbsäure bekommen.

Doch das schwefelsaure Bleioxyd hält eine beträchtliche Menge Gerbsäure hartnäckig in sich fest, so daß sich das Auswaschen derselben aus dem schweren Metallsalze kaum der Mühe lohnt. Man hat außerdem bedeutende Mengen Waschwasser abzudampfen; die Ausbeute von Gerbsäure ist eine geringe, das Verdunsten unter der Luftpumpe endlich ist eine zeitraubende Operation. Ich bekam auf diese Weise kaum den fünften Theil der der Reinigung unterworfenen Gerbsäure. Dieselbe enthielt bedeutende Antheile von Gallussäure, welche aus der Gerbsäure durch lange fortgesetztes Digeriren mit kohlensaurem Bleioxyd und dem zersetzenden Einfluß der Schwefelsäure sich gebildet hatte.

Daß die vollständige Trennung der Gerbsäure von ihr anhängenden Gallussäurespuren übrigens schwierig und zeitraubend ist, braucht wohl nicht erst erörtert zu werden.

Da nun diese Methode außer einer äußerst geringen Ausbeute ein wenig befriedigendes Product liefert, so kann man selbe mit vollem Rechte als eine nicht zu empfehlende, schwerfällige bezeichnen. Vorübergehend will ich noch bemerken, wie es mir bei der Handhabung dieser Methode gelang, in wässerigen Gerbstoffdecocten, wobei das Gerbmateriel so lange mit Wasser ausgekocht wurde, als sich noch Gerbsäure im Decoct nachweisen liefs, die darin schwe-

benden feinen Cellulosepartikelchen und Extractivkörper zu entfernen.

Diese sind in der Lösung so fein und in so großer Menge vertheilt, daß sie die Lösung, selbst sorgfältig filtrirt, stets trübe erscheinen lassen.

Bei vielen quantitativen Bestimmungsmethoden der Gerbsäure handelt es sich aber darum, klare Gerbstofflösungen zu besitzen, in welchen keine organischen Beimengungen die Resultate beeinträchtigen und in welchen sich Präcipitationen mit größtmöglicher Scharfheit beobachten lassen.

Vermischt man aber solche trübe Lösungen mit Alkohol, schüttelt, läßt absitzen und filtrirt, so bekommt man ganz klare Solutionen der Gerbsäure, indem die in Alkohol unlöslichen Extractivstoffe von demselben als massiger, voluminöser Niederschlag ausgefällt werden.

Ich stellte danach Gerbsäure durch Extrahiren grob zerstampfter Galläpfel mit nur sehr wenig wasserhaltendem Aether dar, verdunstete den ätherischen Auszug zur Trockene, löste die brüchige Masse in Wasser, fällte die Gerbsäure mit Bleizuckerlösung, vertheilte das Bleitannat in Wasser, zerlegte es mit gereinigtem Schwefelwasserstoff, filtrirte vom Schwefelblei ab und verdampfte die Gerbsäurelösung im Wasserbade rasch zur Trockene.

Hierbei beobachtete ich, daß wo die ursprüngliche, zur Fällung mit Bleizucker angewendete Gerbsäure gepulvert eine schwach gelbliche Farbe hatte, das Product nach der Reinigung von graulicher Farbe war. Auch schon das nach der Trennung vom Schwefelblei erhaltene Filtrat, welches fast durchsichtig farblos war, färbte sich bei successiver Concentration im Wasserbade dunkler und endlich schwarz, setzte auch einen geringen Niederschlag ab, der, entfernt, sich immer wieder erzeugte.

Es lag demnach die Vermuthung nahe, man habe es mit

fein vertheiltem Schwefelblei zu thun, das bei der Filtration mitgerissen erst beim Verdampfen sich aus der Flüssigkeit niederschlug.

Doch die zur Trockene abgedampfte Gerbsäure zeigte am Platinblech verkohlt keine Spur von Blei, und desgleichen auf der Kohle mit der Reductionsflamme des Löthrohres behandelt.

Die Gerbsäure in Alkohol gelöst und filtrirt, liefs am Filter keinen fremdartigen Körper metallischen Ursprunges nachweisen.

Ich löste demnach die ganze Menge der Gerbsäure wiederholt in Alkohol und Aether, um dieselbe von Gallussäure frei zu erhalten, filtrirte und dampfte rasch zur Trockene ab.

Das erhaltene Tannin war gepulvert dem Aussehen nach identisch mit dem aus der wasserhaltigen Solution dargestellten, grau gefärbt und erwies sich bei der Fleck'schen und Loewenthal'schen Methode als ein trotz der complicirten Reinigungsmethode durch beigemengte Gallussäure verunreinigtes Tannin.

Dieselben Belege für die Unreinheit des Productes lieferte die mikroskopische Untersuchung (vide Gährungserscheinungen), welche deutlich erwies, dafs neben Tannin ein schwarzer unorganischer, fein vertheilter Körper vorkommt.

Ob dieser schwarze, die Farbe reinen Tannins ins Graue verändernde Körper, Schwefelbleiflocken oder Gallhuminsäure (Metagallussäure) ist oder welcher Art der unter dem Mikroscope sich ergebende Detritus angehört, diefs zu eruiren, könnte wohl einer eingehenden Untersuchung gelingen.

Ohne mir über das oben Mitgetheilte ein endgültiges Urtheil zu erlauben, notire ich selbes nur, als eine bei den Vorarbeiten zu dieser Studie mir vorgekommene Abnormität und hoffe diese Wahrnehmungen weiter verfolgen und näher kennen zu lernen.

Da bei dieser Methode die Gerbsäurelösung nothgedrungen durch verhältnißmäfsig längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, so mag diese hierbei eine beschleunigtere Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure zur Folge haben, welche sich zu der ohnehin in allen Galläpfeln etwa 3 pC. betragenden Gallussäuremenge dann addirt und die Resultate bei vergleichsweiser Zusammenstellung von quantitativen Bestimmungsmethoden, die Gerbsäuremenge jedenfalls beeinträchtigen müßte.

Dafs die auf diese Art dargestellte Gerbsäure mehr Gallussäure enthält, als nach anderen Verfahrungsweisen dargestelltes Tannin, ist durch übereinstimmende Resultate mehrfacher Analysen erwiesen; ob aber jener schwarze Detritus jedesmal nachweisbar ist, oder ob seine Bildung nur von Zufälligkeit abhängt, werden wiederholte Versuche zeigen.

Von einer Anwendung dieses Tannins mußte ich also abermals absehen und für meine analytischen Versuche reineres Tannin herzustellen trachten.

Da durch das Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Gerbsäure aus dem Bleitannat nicht in gewünschter absoluter Reinheit zu erzielen ist, sah ich von dem noch vorgeschlagenen Verfahren des Fällens derselben mit kohlensaurem Ammoniak, Lösen in Essigsäure, Fällen mit essigsauerm Bleioxyd, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff ab und wandte mich zur Darstellungsweise aus ätherischem Extract.

Es wurde demnach der ätherische Galläpfelauszug zur Trockene verdampft und um den dabei sich bildenden Gerbsäureäther zu entfernen, die gelbliche, spröde Masse in Wasser gelöst, wodurch besagter Aether sich in Gerbsäure und Alkohol zerlegt.

Der Ansicht mehrerer Chemiker zu Folge (Pelouze, Journ. f. pr. Ch. II, 301) enthält die aus dem ätherischen Auszug gewonnene Gerbsäure eine flüchtige Substanz (viel-

leicht Alkohol) und hält selbe bis 140° noch fest an sich; dieser Gerbsäureäther zerfällt durch Lösen in Wasser, in Alkohol und Gerbsäure.

Die wässerige Lösung wurde rasch im Wasserbade zur Trockene eingedampft und durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren aus Aether soviel als möglich gereinigt.

Doch ist es auch hierbei schwierig, ein von aller Gallussäure, da dieselbe fast stets als Spur begleitend mit der Gerbsäure auftritt, ganz specifisch-reines Tannin zu erhalten.

Erst bei der zuerst in Ausführung gebrachten Fleck'schen und Loewenthal'schen Methode war es mir möglich, reflectorisch auf die Reinheit der drei in Angriff genommenen Gerbsäurespecies zu schliessen.

Ich werde später mit Zahlen den jeweilig begleitenden Gallussäuregehalt in Erwähnung bringen. Endlich stellte ich noch aus einem äther-alkoholischen Extracte Tannin dar.

Es wurde wie oben beschrieben umkrystallisirt und gereinigt, zeigte jedoch nicht eine so helle gelbliche Farbe, wie das aus reinem Aether gewonnene. Die wässerigen Tanninlösungen darf man nur unter einer Oelschichte aufbewahren.

Ein in den Gerbstoffdecocten stets vorhandenes Ferment oder aus der atmosphärischen Luft verschluckte Fermentations-sporen leiten bereits nach einigen Tagen eine Pilz- und Schimmelbildung ein.

Aus der Luft nimmt aufserdem die Lösung Sauerstoff auf, giebt Kohlensäure ab und Gallussäure fällt als Pulver nieder.

Darum mufs man, um verläfsliche Resultate zu erhalten, alkoholische Tanninlösungen und Gerbstoffabsude anwenden.

Wo diefs nicht thunlich ist, bewahre man die Lösungen unter Oel oder Benzinschichten auf und verschliesse die Flaschen hermetisch.

In so verwahrten Gefäßen zeigt sich erst nach längerer Zeit am Boden derselben ein leichter flockiger Schleim. Die Decocte sind dann als unbrauchbar zu bezeichnen und müssen erneuert werden, denn die Fermentation und Gallussäurebildung geht auf Kosten der Gerbsäure vor sich.

Wie intensiv der Gährungsang solcher Lösungen ist, zeigt am deutlichsten die Beobachtung, daß kochend filtrirtes, hermetisch abgeschlossenes Sumachdecoct nach zweimonatlichem Stehen am Boden des Gefäßes äußerst feine Staubspuren ablagerte, die sich unter dem Mikroscope als Gallussäurekryställchen und Fermentationspilze erwiesen. (Siehe Gährungserscheinungen.)

Im Verlaufe dieser Arbeit werde ich mehrmals von den drei in größeren Mengen dargestellten Gerbsäurequantitäten sprechen, so namentlich bei einigen Analysen und bei den mikroskopischen Untersuchungen; um also etwaigen Mißverständnissen vorzubeugen, ist unter der Bezeichnung:

- 1) Aether-Tannin, das direct aus dem ätherischen Galläpfelauszuge gewonnene, gereinigte und umkrystallisirte Tannin zu verstehen.
- 2) Aether-Alkohol-Tannin ist dasjenige, welches aus dem ätherisch-alkoholischen Extract dargestellt wurde, und endlich unter
- 3) Blei-Tannin ist die durch Schwefelwasserstoffzerlegung, aus dem Bleitannate erhaltene Gerbsäure zu verstehen.

Ueber quantitative Bestimmungen der Gerbsäure.

Die Anwendung der Galläpfelgerbsäure und einiger ihrer Derivate, wie der Gallus- und Pyrogallussäure, im An-

schlusse an jene Gerbsäuren, deren Identität mit dem Tannin bisher noch nicht sicher gestellt ist (Catechu und Eichenrindengerbsäure), erwirbt sich auf dem national-ökonomischen Felde der Chemie eine immer grössere Bedeutung.

In der Färberei, Gerberei, Photographie, Tintenfabrikation, Medicin, Parfümerie und manchen anderen Zweigen der Industrie bricht sich die Anwendung, Verwerthung und Benutzung der Gerbematerialien immer mehr Bahn.

Es ist demnach von grosser Wichtigkeit für Wissenschaft und Verkehr, bei der Beurtheilung der im Handel vorkommenden ausländischen und heimischen Gerbstoffe, der gewöhnlichen und chinesischen Galläpfel, des Catechu, der Eichenrinde, des Diwi-Diwi und Sumach, der Knoppfern, Bablah, Myrobalanen und Valoneen ein sicheres Mittel an Hand zu haben, um den Tauschwerth nach ihrem jeweiligen Gerbsäuregehalt mit Bestimmtheit sicher stellen zu können.

Es gingen demzufolge bereits viele Chemiker daran, Methoden aufzustellen, welche mit Genauigkeit auf den Gerbsäuregehalt der Gerbstoffe schliessen lassen.

Da diese Zeilen einer, wenn auch nicht bis ins Detaillirteste erschöpfenden und reformatorischen, so doch eingehenden Betrachtung aller bisher bekannten analytischen Bestimmungsmethoden der Gerbsäure gewidmet sind, so möge dieser monographischen Beschreibung eine chronologische Zusammenstellung der Methoden vorausgehen; sie soll zeigen, wie stets eine die andere ergänzte, verdrängte und verbesserte, und wie viele Versuche bisher geschehen sind, welche alle das eine Ziel erstrebten.

Nachdem ich alle die Methoden einzeln besprochen habe, werde ich die daraus erflossenen Resultate vergleichen und werde darthun, welche Methode sich hierbei als die beste, zuverlässigste erwies.

Chronologische Zusammenstellung.

Methode :

- 1) Persoz 1845.
- 2) Meunier und Warington, verbessert durch G. Müller, Fehling, Lipovic, Boedeker 1853.
- 3) Monier 1858.
- 4) Fleck 1860, verbessert durch Sackur, E. Wolf.
- 5) Handtke 1860.
- 6) Hammer 1860.
- 7) Loewenthal 1860.
- 8) Gerland 1863.
- 9) Persoz, verbessert durch Risler 1863.
- 10) Wildenstein 1863.
- 11) Mitenzwey 1864.
- 12) Comaille 1865.

Außer diesen Chemikern beschäftigten sich noch Gauhe (Zeitschrift für analytische Chemie, Band III, S. 122) und Dr. W. Hallwachs (Gewerbeblatt für das Großherzogthum Hessen, 1865, Nr. 51, 52; Dingler, polytechn. Journal, Bd. CLXXX, Heft 1. 1866, S. 53) mit der Vergleichung nur einiger dieser Methoden, wobei jedoch in ihren Beobachtungen und Resultaten untereinander, wie auch in Hinsicht zu den Ansichten der Originalarbeiten und selbst mit meinen Betrachtungen nicht immer übereinstimmende, häufig aber ganz divergirende Meinungen sich ergaben.

Wildenstein's und Comaille's Methoden wurden bisher noch nicht in den Kreis der Vergleichung mit anderen Bestimmungsarten gezogen.

Dafs ich die Wirkungswerthe der einzelnen Reagentien in erster Linie stets auf reines Tannin, dann aber vergleichend nur auf Galläpfel- und Sumach-Decocte in Anwendung brachte, findet seine Erklärung darin, dafs erwiesener Weise

diese Gerbstoffe identische Gerbsäuren enthalten, wo hingegen diejenigen des Catechu, der Eichenrinde in ihrer Constitution noch zweifelhaft sind, oder aber, wie die der Mirobalanen, Diwi-Diwi und Valoneen, beschränktere Anwendung finden.

Methode Persoz.

Das Verfahren beruht darauf, dafs eine verdünnte Zinnchlorürlösung vermischt mit Salmiak in einer verdünnten Gerbsäurelösung einen Niederschlag hervorbringt. Die Methode wurde als eine der ältesten und wenn auch nicht aus Pietät zu ihrem Verfasser, so doch hauptsächlich darum, weil es an einer besseren, fördernderen Bestimmungsweise durch lange Zeit fehlte, fortwährend allgemein benutzt.

Alle Gerbsäure wird nur dann gefällt, wenn die Zinnchlorürlösung in bedeutendem Ueberschusse ist. Der Niederschlag selbst zeigt sich zuerst als Trübung, dann ballt er sich in Flocken und setzt sich vollkommen erst in 10 bis 12 Stunden ab.

Doch selbst dann noch schwimmen oben und an den Wänden des Mafscylinders Flocken, welche oft ein beträchtliches Erhöhen des Niederschlagsvolumens zur Folge hätten, wenn man sie mit in Rechnung bringen würde.

Man mufs also dieselben von den Wänden abzustreifen suchen, und abermals 12 Stunden warten, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat.

Nun wird in dem 100 gradigen Mafscylinder oder in einem gewöhnlichen Becherglas der Stand des Niederschlages markirt und sein Volumen dann mit Wasser in einem graduirten Mafscylinder bestimmt.

Hierbei tritt aber ein Hindernifs auf, welches die Methode unbedingt als eine unzuverlässliche erscheinen läfst. Der

Niederschlag setzt sich nämlich selbst nach zweitägigem Stehen und in einer Röhre von Bürettendurchmesser nicht so vollständig zu Boden, daß dessen obere Fläche eine horizontale Begrenzung bilden würde.

Der Niederschlag steht vielmehr an einer Stelle aufgethürmt, auf der andern herabgedrückt, oft um 3 bis 4 CC. in der Höhe variirend im Maßcylinder. Da muß man sich dann für eines der Höhenmaße entscheiden, oder aber zwischen dem höchsten und niedrigsten Stand des Niederschlages das Mittel nehmen — Wege, welche zu ungenauen Bestimmungen führen.

Man bereitet sich die Füllungsflüssigkeit aus 8 Grm. krystallisirtem Salmiak, löst selbe in Wasser und verdünnt auf ein Liter.

Hat man mehrere Sorten Gerbstoffdecocte auf ihren Tanningehalt zu prüfen, so nimmt man mehrere 100gradige Cylinder oder aber ebensoviele Bechergläser, versetzt stets 100 CC. Zinnchlorürlösung mit 50 CC. Gerbstoffabsud, verdünnt mit Wasser und läßt 12 Stunden stehen.

Dann markirt man in allen Cylindern die Höhe des Niederschlages, notirt selbe und vergleicht alle diese Niederschlagsvolumina mit einem aus bekanntem Tanningehalt erhaltenen Volumen des gerbsauren Zinnoxys.

Dadurch erhält man vergleichbare Zahlen und kann den Procentgehalt der Gerbstoffe annähernd bestimmen. Die Methode ist einfach, giebt aber nicht genaue Resultate.

H. Risler-Beunat (Fresenius, Z. f. a. Ch. 1863, II. S. 20) machte zuerst gewichtsanalytische Bestimmungen des gerbsauren Zinnoxysniederschlags, indem er ihn bei 100° trocknet, wägt, glüht, mit salpetersaurem Ammoniak oxydirt, das erhaltene Zinnoxys auf Oxyd berechnet und dieses vom Gesamtgewichte des ursprünglichen Niederschlages abzieht.

Aus der Differenz ergibt sich die Menge der Gerbsäure. Risler versuchte die Methode auf diese Art brauch-

bar zu machen, indem die grofse Unsicherheit im Ablesen der Niederschläge in ihm die Besorgnifs erregte, nach Persoz's Manier nicht verläfsliche Zahlen zu erhalten. Man erzielt dadurch richtige Resultate, soll man aber viele Proben nach einander machen, wie es ja in der Technik gewöhnlich der Fall ist, so eignet sich Risler's Verbesserung wieder nicht dazu, um schnell zum Ziele zu gelangen, ob zwar vom rein analytischen Standpunkte gegen sein gewichtsanalytisches Verfahren nichts eingewendet werden kann.

Nur auf diese Art erhielt ich Resultate, welche dem wahren Tanningehalte der Gerbematerialien am nächsten kommen.

0,82 Grm. reines Tannin wurde in 100 CC. Wasser gelöst und Fällungsflüssigkeit im Ueberschusse angewendet.

Der Niederschlag filtrirt und bei 100° C. getrocknet gewogen ergab an gerbsaurem Zinnoxid 1,023 Grm., dieses gab zu Zinnoxid verwandelt 0,227 Grm. und auf Zinnoxidul berechnet 0,202 Grm.

Die so erhaltene Zinnoxidulmenge von dem ursprünglichen gerbsauren Zinnoxidul abgezogen, giebt 0,821 Grm. Gerbsäure. Also um ein geringes höhere Mengen Gerbsäure anzeigend, als wirklich in Arbeit genommen wurden.

50 CC. Galläpfeldecocct gaben bei 100° CC. getrockneten gerbsauren Zinnoxiduls, nachdem man zur Fällung auch einen Ueberschufs von Salmiak-Zinnchlorürlösung verwendet hatte, 0,342 Grm., dasselbe in Zinnoxidul verwandelt, wog 0,07 Grm., auf Zinnoxidul zurückgeführt 0,062 Grm., zeigt also 0,28 Grm. Gerbsäure an, welche in 50 CC. Galläpfeldecocct enthalten sind.

Nun wurden aber 11,381 Grm. Galläpfel in 1000 CC. Wasser ausgekocht, folglich enthalten diese 5,76 Grm. Tannin und dieses entspricht 50,6 pC. Gerbsäure.

100 CC. Sumachdecocct liefert an gerbsaurem

Zinnoxydul	0,076 Grm.,
an Zinnoxyd	0,002 Grm.,
dies gab an Zinnoxydul	0,0016 Grm.

Die 100 CC. Sumachdecoct enthalten 0,074 Grm. Tannin. Es wurden aber 6,981 Grm. Sumach in 100 CC. Wasser ausgekocht, folglich enthalten diese 0,942 Grm. Tannin oder 13,5 pC. Gerbsäure.

Beide Procentgehalte stehen denjenigen, welche die Hammer'sche Methode ergab, sehr nahe; dennoch ging ich zur Procentbestimmung nach Persoz's ursprünglichem Verfahren über. Ich nahm von der Tanninlösung und von der Zinnchlorürlösung gleiche Volumina und fand nicht alle Gerbsäure ausgefällt. Darauf nahm ich auf 100 CC. Zinnchlorürlösung nur 50 CC. Tanninlösung (welche 2 Grm. enthielt in 4 Grm. Wasser) und bekam 42 CC. Niederschlag. Im Filtrat war keine Gerbsäure nachweisbar.

Ferner gaben 50 CC. Galläpfeldecoct mit 100 CC. Zinnchlorürlösung 38 CC. Niederschlag. Das Filtrat war Tannin frei. Aus diesem ergibt sich, da 50 CC. Tanninlösung an reinem Tannin 0,25 Grm. entspricht bei 42 CC. Niederschlag, so entsprechen 38 CC. Niederschlag 0,22 Grm. Tannin in den angewandten 50 CC. Galläpfeldecoct und 4,44 Grm. Tannin in 10,25 Grm. Galläpfeln im Liter Flüssigkeit, woraus sich 43,31 pC. Gerbsäure ergibt.

Sumach. Hiervon 50 CC. genommen und mit 100 CC. Fällungsflüssigkeit versetzt, gab, den Versuch dreimal wiederholt, 23,6 CC. Niederschlag, welche in den 50 CC. Sumachlösung 0,14 Grm. Tannin anzeigen. Daraus berechnet besitzt ein Liter Flüssigkeit oder 29,95 Grm. Sumach 2,8 Grm. Tannin und der Procentgehalt beträgt 9,01 Grm. Aus dem Mitgetheilten und wenn man diese Zahlen mit dem wahren Procentgehalte vergleicht, erhellt wohl zur Genüge, wie unzuverlässig die Methode ist. Außerdem geht manchmal

das Absitzen des Niederschlages so träge vor sich, daß selbst nach zweitägigem Stehen nicht aller Niederschlag zu Boden gefallen ist. Man muß den an den Wänden hängenden und oben schwebenden Niederschlag mit dem Glasstabe abstreifen und zu Boden fallen machen. Außerdem muß die angewendete Gerbsäurelösung immer eine mäßig verdünnte sein, sonst bekommt man ganz falsche, ja sich widersprechende Resultate; denn mir gaben bei 100 CC. Zinnchlorürlösung 50 CC. Tanninlösung 42 CC. Niederschlag, hingegen bei derselben Zinnchlorürmenge 100 CC. Tanninlösung nur 22 CC. Niederschlag.

Um in den Filtraten die geringste Spur Gerbsäure nachzuweisen, goß ich in eine Eprouvete etwas verdünnte Eisenchloridlösung, benetzte den Glasstab mit dem Filtrate und liefs einen Tropfen hiervon in die Eprouvete hineinfallen. Die geringste Spur Gerbsäure erzeugte schwarze Wolken.

Das Verhältniß der Gerbsäure zu Zinnoxidul ist 1 : 0,25.

Procentgehalt :

Gewicht, analytisch : Galläpfel = 50,06 pC.

„ „ Sumach = 13,05 pC.

„ volumetrisch : Galläpfel = 43,31 pC.

„ „ Sumach = 9,01 pC.

Methode Müller.

Mit Unrecht wird dieses Verfahren in Lehrbüchern als ein praktisches empfohlen, denn ob zwar bereits Viele an demselben alle nur möglichen Verbesserungen eingeführt haben, steht es bis heute als eine Methode da, welche bei der langwierigsten Ausführung und peinlichsten Sorgfalt die unsichersten Resultate liefert. Sie basirt auf der Anwendung einer Gallertelösung, die mit gerbsäurehaltigen Flüssigkeiten zusammengebracht, als Gallerte-Tannat einen Niederschlag giebt. Derselbe ist weiß, voluminös, käsig, und erscheint nach dem Trocknen hart und weiß pulverisirbar. Die

Methode wurde von Meunier und Warington empfohlen; G. Müller fand dieselbe unzuverlässig, da eine genaue quantitative Bestimmung sich hierbei unmöglich erwies. Die Flüssigkeit blieb stets trübe, das Ende der Reaction war nie scharf abzulesen. Er modificirte sie demnach dahin, daß er zu der den gelösten Leim enthaltenden Filtrirflüssigkeit ein gewisses Quantum Alaun zufügte. Derselbe bewirkt ein besseres Niederschlagen und Zusammenballen der feinen Leimtannatflocken.

Die Methode hat sich in Ermangelung eines besseren Verfahrens lange als sehr empfehlenswerth erhalten, da sie auf der einfachen und richtigen Eigenschaft der Gerbsäure basirt, mit Leim eine unlösliche Verbindung einzugehen, und da sie noch außerdem jede Einwirkung der fast stets mit Tannin auftretenden Gallussäure ausschloß, welche Leim nur bei Gegenwart von Dextrin fällt. Die Leimlösung besteht aus 60 Grm. (1 Grm. = 87 Milligrm.) gutem, in Wasser vollständig löslichem Tischlerleim, welche Lösung zur Entfernung beigemengter Verunreinigungen filtrirt wird. Man nimmt 8 Loth (1960 Gran oder 170,5 Grm.) destillirten Wassers, erwärmt im Wasserbade, löst den Leim darin und setzt 15 Gran gepulverten Alaun zu, dieser bewirkt eine schnelle Klärung der Flüssigkeit, welche nun in verschlossenen Flaschen an einem dunklen Ort aufbewahrt wird.

Die so dargestellte Flüssigkeit geht schwer durchs Filter, auch als Titrirflüssigkeit erweist sie sich als etwas dicklich.

Doch diese Titrirflüssigkeit scheidet selbst wohl verkorkt schon nach einige Tage langem Stehen Schleim ab, die Lösung erfüllt sich mit schwebenden Flocken; es ist außer allem Zweifel, daß sich selbst im Dunklen und bei Luftabschluß eine baldige Umsetzung und Veränderung des stickstoffhaltigen Glutins einleitet. Darum ist auch der Titer stets ein schwankender und muß immer wieder von neuem bestimmt

werden. Die Flüssigkeit wird in die erkalteten Gerbstoff-decocte titrirt, da sich in der Wärme bei Gerbsäureüberschufs gebildetes Leimtannat zwar in elastische Häute vereinigt, bei überschüssiger Leimlösung aber sich entweder etwas löst, oder aber bewirkt, dafs der gebildete Niederschlag in unendlich kleine Flocken zerfällt, welche, ohne sich wieder zusammenzuballen, die Flüssigkeit trübe erhalten.

Auch empfiehlt Müller, das Decoct der Gerbesubstanz sammt der ausgekochten Holzsubstanz und Cellulose der Einwirkung der Leimlösung zu unterwerfen, da diese das Zusammenballen des voluminösen Niederschlags beschleunigen sollen.

Doch die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit bleibt stets trübe und das Ende der Reaction ist unter keiner Bedingung scharf abzulesen. Eine jede derartige Analyse von Gerbstoffdecocten, wobei man den Gehalt an Gerbsäure nicht wenigstens approximativ kennt, nimmt immer geraume Zeit in Anspruch, ja es vergehen oft Stunden, ehe man eine einzige Bestimmung mit Genauigkeit vollführt hat. Das Ende der Reaction ist mit freiem Auge in der gerbstoffhaltenden Flüssigkeit absolut nicht beobachtbar. Man mufs demnach eine ganze Reihe von Analysen ausführen und stets von Cubikcentimeter zu Cubikcentimeter die Flüssigkeit auf Gerbsäureüberschufs oder Leimgehalt prüfen. Diefs vollführte Müller mit je zwei Uhrgläsern, in welche er etwas von der Flüssigkeit that und nun mit Leim und Tanninlösung prüfte, in welchem von beiden Uhrgläsern sich ein Niederschlag bildet. Stellt man nun die Uhrgläser auf schwarzes Glanzpapier, so kann man eine leichte Trübung der Flüssigkeit wahrnehmen. Nimmt man eine auf beiden Seiten offene Eprouvete und überspannt die eine Oeffnung mit einigen Lappen dichter Leinwand, so kann man stets einige Tropfen reinen Filtrats aus der Flüssigkeit herausheben und selbe der Untersuchung unterwerfen. Es ist diefs Verfahren weniger

umständlich als das Anfertigen kleiner Filterchen, welche auf die Probirgläser ohne Trichter gestellt werden. Auch Jodstärkelösung kann hierzu angewendet werden, indem die Stärke mit Tannin sich verbindet und die blaue Färbung der Jodamylsolution verschwinden macht. Wird also das Filtrat durch einen Tropfen derselben dauernd blau gefärbt, so ist keine Gerbsäure mehr in der Flüssigkeit vorhanden. Ich bediente mich aller dieser Behelfe, doch wurde ich dessen bald inne, dafs nachdem ich einige Analysen vollbracht und entweder nicht übereinstimmende oder gerade entgegengesetzte Beweise für die Gegenwart der letzten Spuren Tannin erhielt, bei geringem Gehalt an Gerbsäure und etwas gröfserer Verdünnung weder die Anwendung von Jodamyl, noch die der Leimlösung stichhaltige Resultate liefern. Diefs ist leicht erklärlich, da die Leimlösung, schon an und für sich dicklich und trüb, leicht Trübungen für gebildeten Niederschlag ansehen läfst, Trübungen, welche die Leimlösung durch die eigene Consistenz hervorruft. Dasselbe ist von der Jodamyllösung zu sagen, welche bei dem nie wasserhellen Filtrate oft Täuschungen und Beobachtungsfehler hervorruft, je nachdem die Verdünnung der Stärkelösung entweder zu grofs oder zu klein ist. Ich wandte mich demnach an das Eisenchlorid als Reagens; indem ich nämlich etwas von dem Filtrate in eine Eprouvete that, liefs ich einen Tropfen Eisenchloridlösung in dieselbe langsam der Wand entlang gleiten.

Bei der geringsten Spur Tanningehalt zeigten sich in der Flüssigkeit zarte schwarze Wölkchen, welche beim Umrühren sogleich verschwanden und das Filtrat gelb erscheinen liefsen.

So von einem Cubikcentimeter zum andern aufsteigend, erreichte ich endlich den Punkt, wo die Bildung dieser Wölkchen nicht mehr eintrat, zwischen diesem und demjenigen, wo noch die letzte Spur Tannin nachweisbar war, lag dann der Sättigungspunkt.

Lipovic empfiehlt Hausenblase als Titrirflüssigkeit. Diese hat den Vortheil, daß sie weniger trübe ist, als die Leimlösung. Doch dadurch ist der Methode selbst durchaus nicht geholfen, denn Hausenblase und Glutin sind leicht zersetzbare Körper und machen es unmöglich, die Titrirflüssigkeit längere Zeit aufzubewahren.

Sollen aber den Anforderungen der Technik entsprechend viele und genaue Analysen in möglichst kurzer Zeit vollführt werden, dann darf diese Methode sicherlich keinen Anspruch auf Berücksichtigung machen, da selbe trotz der scheinbaren Einfachheit des Verfahrens zu zeitraubend ist.

Schließlich bemerke ich noch, daß die von mir in Anwendung gebrachte Tannin- und Galläpfellösung einen rasch sich ballenden Niederschlag absetzte, die Sumachlösung hingegen wegen ihres geringen Gerbsäuregehaltes nur eine Trübung zeigte, in welcher der Niederschlag als feine Flocken suspendirt war.

0,5 Grm. Tannin in 100 CC. Wasser gelöst. Hiervon brauchten 10 CC. Lösung 5,8 CC. Leimsolution. Da 10 CC. Tanninlösung gleich ist 0,05 Grm. Tannin und diese 5,8 CC. Leimlösung zur vollständigen Fällung erforderten, so entspricht 1 CC. Leimlösung 0,0086 Grm. Tannin.

60 CC. Galläpfeldecocct brauchte 35 CC. Leimlösung, welche 0,308 Grm. Tannin entsprechen. Es wurden aber 10 Grm. Galläpfel in einem Liter Wasser ausgekocht, folglich enthalten diese 5,15 Grm. Tannin oder 51,5 pC. Tannin.

60 CC. Sumachdecocct erforderte 87 CC. Leimlösung und entspricht 6,07 Grm. Tannin, oder 1,17 Grm. Tannin in 7,935 Grm. Sumach in einem Liter Wasser, was in Procenten 14,8 Grm. Tannin erweist.

1 CC. Leimlösung entspricht 0,0086 Grm. Tannin, Galläpfel enthalten 51,5 pC. Tannin, Sumach enthält 14,8 pC. Tannin.

Methode Monier.

Chamäleon soll die Gerbsäure in saurer Lösung in Kohlensäure und Wasser überführen. Darauf gründet sich das Verfahren, welches als Titriranalyse vorgeschlagen wurde. In concentrirten Lösungen der Gerbsäure geht die Oxydation unter Aufbrausen vor sich, in verdünnten ist das nicht der Fall, das Chamäleon wird langsam und oft erst nach längerem Stehen entfärbt. Der Endpunkt der Reaction sollte eintreten, wenn die Flüssigkeit röthlich gefärbt erscheint; denn nach Monier entfärbt noch ein Milliontel Gerbsäure in der Lösung das Chamäleon vollständig. Man nimmt zuerst ein Volum Tanninlösung und notirt den Verbrauch an Chamäleon bis zum Röthlichwerden der Flüssigkeit. Dann wiederholt man dieses Verfahren mit Gerbstoffdecoct und erhält durch Proportion den Procentgehalt an Tannin.

Hat man Gallus- und Gerbsäure in einem Gemisch, so geschieht die Bestimmung beider folgendermassen :

Ein bestimmtes Volum der Flüssigkeit wird mit Chamäleon oxydirt; die verbrauchte Menge war nothwendig, um beide Säuren zu oxydiren. Hiernach nimmt man ein gleich grosses Volum von derselben Flüssigkeit, fällt das Tannin mit Eiweiss aus, kocht, filtrirt vom coagulirten Eiweiss ab und bestimmt die im Filtrat übrig gebliebene Gallussäure durch abermaliges Oxydiren mit Chamäleon.

Die Differenz zeigt den Gerbsäuregehalt an. Das Princip ist richtig, doch ist die Methode so unzuverlässig, dass man nur mit den größten Schwierigkeiten überhaupt Resultate erzielen kann. Die Flüssigkeit darf nicht über $\frac{1}{2}$ pC. Gerbsäure enthalten, wenn man den Endpunkt der Reaction beobachten will.

Gauhe hat diese Methode nicht einmal der Prüfung unterzogen und ist gleich zur verbesserten Chamäleon-

Indigo-Methode nach Löwenthal übergegangen. Hallwachs verfolgte den Gang derselben, ohne jedoch Erfolge aufweisen zu können. Er verwirft dieselbe gänzlich. Trotzdem schritt ich zur Bestimmung der Gerbsäure in Tanninlösungen und Gerbstoff-decocten. — Mohr bezeichnet das Verfahren als ein unsicheres und verwirft es entschieden; er ergeht sich in dessen Ausführung nur darum, da ihm im Jahre 1861 keine von den Gerbsäure bestimmenden Methoden verlässlicher zu sein schien. In stark saurer Lösung wird die Farbe des Chamäleon von der Gerb- und Gallussäure zerstört. Zuerst verschwindet das Chamäleon äußerst schnell und es tritt eine gelbe Farbe auf, welche beweist, daß sich secundäre Zersetzungsproducte bilden, und daß diese Säuren nicht sogleich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Bei weiterem Zusatz von Chamäleon verschwindet die gelbe Farbe vollständig und die Flüssigkeit wird wasserhell, dagegen tritt die Entfärbung immer langsamer ein, so daß man gegen Ende sehr unsicher ist, ob die Farbe stehen bleibt oder nicht, weil sie überhaupt so spät verschwindet, daß sie mit der freiwilligen Entfärbung verdünnter Chamäleonlösungen fast zusammenfällt. Zu dieser Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation kommt noch hinzu, daß wenn man die langsam sich entfärbenden Flüssigkeiten längere Zeit in Ruhe stehen läßt, so haben sie sämmtlich die Eigenschaft erlangt, die ersten Zusätze Chamäleon wieder augenblicklich zu entfärben. Man sieht daraus, daß auch in der entfärbten Flüssigkeit fortschreitende chemische Veränderungen stattfinden. Mohr schlägt vor, den Titer des Chamäleon durch Eisendoppelsalz zu bestimmen, da sich wässerige Gerbsäurelösungen, zum Titerstellen benutzt, bald entmischen.

Monier giebt an, daß Gallussäure durch Chamäleon in Kohlensäure und Wasser wie Kleesäure verwandelt werden, dagegen bei Gerbsäure entstünde ein noch unbekanntes

Zwischenproduct. Die Arbeit enthält übrigens keine einzige Thatsache zur Unterstützung dieser Angabe, im Gegentheil spricht das schon oben erwähnte lange Nachbleichen dagegen. Man kann jedoch aus den obigen Thatsachen die Frage näher beleuchten.

Nach Mohr entspricht 0,1 Grm. Tannin = 66,2 CC. Chamäleon oder 2,93 Grm. Eisen.

0,1 Grm. Gallussäure = 84 CC. Chamäleon = 3,7168 Grm. Eisen. Wenn man nun die Formel der Gerbsäure als $C_{18}H_8O_{12} = 212$ annimmt, so würde nach dem Versuche ein Atom Tannin (212) = 5863,4 Grm. Eisensalz sein; und da zwei Atome Eisensalz (= 392) ein Atom Sauerstoff aufnehmen, so nehmen 5863,4 Grm. Eisensalz $\frac{5863,4}{392} = 14,6$

Atome Sauerstoff auf. Die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ fordert aber 32 Atome Sauerstoff, nämlich 36 Atome auf die 18 Atome Kohlenstoff, 8 auf die 8 Atome Wasserstoff, zusammen 44 Atome, von denen die bereits vorhandenen 12 Atome abgehen, so daß 32 Atome übrig bleiben. Die aufgenommene Menge Sauerstoff ist also noch nicht die Hälfte der der Formel entsprechenden Menge. Nimmt man aber die Formel der Gerbsäure als $C_{54}H_{22}O_{34}$ an, so ist die Differenz zwischen den aufzunehmenden Atomen Sauerstoff und den wirklich aufgenommenen noch bedeutend größer. Die Formel der Gallussäure $C_7H_3O_5 + HO = 94$ erfordert 12 Atome Sauerstoff, während die auf Eisendoppelsalz reducirte Menge Chamäleon nur 9,66 Atome beträgt. Man sieht also, daß Monier's Behauptung jedes Grundes entbehrt, und daß alle zwei Säuren nur auf Zwischenstufen der Oxydation stehen bleiben, woraus sich die Unsicherheit in der Ablesung des Chamäleons erklärt. Bei der Kleesäure geht die Entfärbung gegen das Ende immer rascher, weil das Zurückbleibende immer reine Kleesäure ist und die oxydirte als Gas entweicht. Je mehr

Sauerstoff aber ein Körper bereits aufgenommen hat, desto schwieriger geschieht eine fernere Aufnahme. Zur Procentbestimmung schritt, ich ohne erst die Titer auf Eisendoppelsalz zurückzuführen. 10 CC. Tanninlösung (1 Grm. in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser) erforderten bei einer Verdünnung auf 50 CC. an Chamäleon 7,6 CC.

Nahm ich hingegen 10 CC. derselben Tanninlösung, ohne sie zu verdünnen, so färbte sich die Flüssigkeit mifsfarben, und ein Farbloswerden oder Röthlichfärben derselben war selbst dann nicht zu beobachten, als bereits 15 CC. Chamäleon verbraucht waren. Verdünnte ich dann erst die Lösung, so blieb sie trotzdem mifsfarben, undurchsichtig. Also nicht nur deswegen, dafs die Methode selbst bei gehöriger Verdünnung unverläfsliche und, wie ich später darthun werde, zu hohe Resultate liefert, sondern auch schon darum, dafs bei verschiedener Verdünnung die Resultate variiren, ist das Verfahren zu verwerfen.

Galläpfel.

10 CC. Decoct auf 50 CC. verdünnt brauchten 23,1 CC. Chamäleon. Da 10 CC. Tanninlösung, entsprechend 0,02 Grm. Tannin, an Chamäleon verbrauchte 7,6 CC., so zeigen 23,1 CC. Chamäleon genau 0,061 Grm. Tannin an. Danach enthalten 11,381 Grm. Galläpfel 6,16 Grm. Tannin oder 54,2 pC.

Sumach.

10 CC. Decoct auf 50 CC. verdünnt, brauchten 3,9 CC. Chamäleon. Diese zeigen in 10 CC. 0,01 Grm. Tannin an, wonach 6,981 Grm. Sumach an Tannin enthalten 1,08 Grm. oder 15,5 pC.

Methode Fleck.

Dießs Verfahren verdient entschieden den Vorzug vor den eben beschriebenen. Es beruht auf der Eigenschaft,

dafs Gerbsäure und Gallussäure aus ihren Lösungen durch neutrales essigsaures Kupferoxyd ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cu}^+\text{O}_2$) oder Grünspan gefällt werden. Diefs Verfahren gehört auch zu denjenigen, welche es möglich machen, von der Beeinflussung der Gallussäure auf die erhaltenen analytischen Werthe gänzlich absehen zu können. Denn das gebildete gallussaure Kupferoxyd löst sich in kohlensaurem Ammoniak, während das gerbsaure Kupferoxyd ungelöst bleibt. Man kann also hiermit in jedem Gerbematerial sowohl den Gehalt von Gerbsäure, als auch den der Gallussäure angeben und bestimmen. Hierzu ist erforderlich zuvörderst eine titrirte Grünspanlösung.

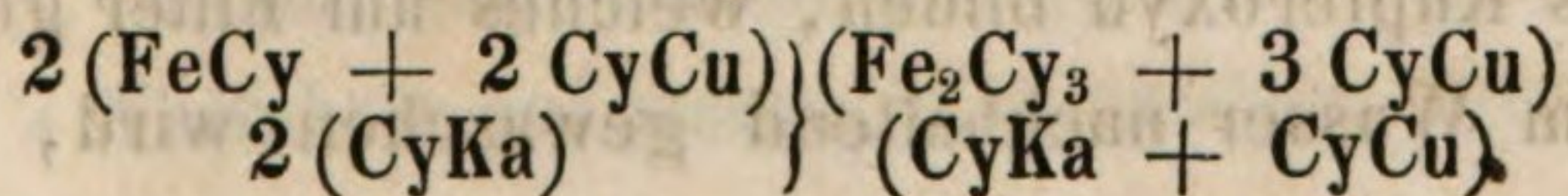
Um eine reine Solution zu bekommen löst man den käuflichen Grünspan in kaltem Wasser und läßt verdunsten. Die gebildeten dunkelblaugrünen Krystalle werden zwischen Fließpapier getrocknet und gewogen. Ich löste 2,447 Grm. desselben in 100 CC. Wasser. Jeder Cubikcentimeter enthält also 0,02447 Grm. Grünspan. Man nimmt 10 CC. dieser Grünspanlösung und versetzt sie mit einer abgemessenen Menge Tanninlösung oder Galläpfel-extract; es entsteht sogleich ein massiger, flockiger, lederbrauner Niederschlag.

Setzt man kohlensaures Ammoniak hinzu, so färbt sich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, je nach dem Gehalte an gallussaurem Kupferoxyd, dunkler oder heller grün. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, versetzt das Filtrat abermals mit kohlensaurem Ammoniak, setzt gelbe Blutlaugensalzlösung hinzu und bestimmt das Kupfer durch Titration mit Cyankaliumlösung. Hierzu einige Notizen. Man braucht nicht den ursprünglichen, gallus- und gerbsaures Kupferoxyd enthaltenen Niederschlag vom Filtrate zu trennen und die Kupfermenge im Filtrate und im gelösten gallussauren Kupferoxyd für sich zu bestimmen; sondern man kann beide Kupfermengen durch eine Titration bestimmen,

ndem man eine abgemessene Menge Gerbstoffdecoct sogleich mit kohlsaurem Ammoniak behandelt. Ferner schlägt Fleck vor, das Filtrat mit zwei Tropfen Blutlaugensalzlösung zu versetzen, welches augenblicklich in der kupferhaltigen Flüssigkeit keine Aenderung hervorbringt, jedoch vor Eintritt der Endreaction eine röthliche Färbung bewirkt, die nach Zusatz eines Tropfens Cyankaliumlösung verschwindet. Es soll dies eine gut gewählte Einschiebung eines Indicators sein, welche die Mohr'sche Kupferbestimmungsmethode verlässlicher gestaltet, da der Uebergang des Lazurblauen ins Farblose weniger scharf zu beobachten ist, als jener aus dem Röthlichen ins Wasserhelle. Hierüber ist Folgendes zu bemerken. Bei den überaus zahlreichen Versuchen, welche ich damit gemacht habe, gelang es mir nur bei reinen Grünspanlösungen, einen schwach röthlichen Ton zu erhalten, welcher dem Ende der Reaction vorausgeht. Bei reinen Tanninlösungen, wo man nach der Titration mit Cyankalium eine bereits gelbliche Flüssigkeit erhält, ist der Uebergang aus dem schwach Röthlichen ins Gelbe bereits schwer zu beobachten. Noch weniger gelingt dies bei Gerbstoffdecocten und jenen Kupferbestimmungen, welche in gallussauren Kupferoxydlösungen ausgeführt werden. Hier ist die Färbung der Flüssigkeiten nach Beendigung der Titration stets mehr oder weniger dunkelroth. Die Befürchtung von Hallwachs, daß bei Gerbstoffauszügen der Endpunkt der Reaction mit Sicherheit nicht erkannt werden kann, habe ich also durch zahlreiche Versuche bestätigt gefunden. Fleck legt ein besonderes Gewicht darauf, als Indicator nur zwei Tropfen Blutlaugensalzlösung zu benutzen. Setzt man jedoch so viel von derselben hinzu, bis die Flüssigkeit ganz roth erscheint, so ist bei der Titration der allmähliche Uebergang der ziegelroth undurchsichtigen, von einem massenhaften Ferrocyan kupferniederschlag erfüllten Flüssigkeit in die kirschroth durchsich-

tige Flüssigkeit (als Endreaction) besser zu beobachten. Ob man in den gallussauren Kupferoxydlösungen die organische Säure durch Uebersättigen mit Salzsäure, Erwärmen und Zusetzen von chlorsaurem Kali, und erst beim Erscheinen des grünfärbenden Kupferchlorids das Uebersättigen mit kohlensaurem Ammoniak, das Zusetzen von Blutlaugensalzlösung und das Titriren mit Cyankalium vornimmt oder nicht — das Beobachten der Endreaction ist in beiden Fällen gleich schwierig.

Auch schadet es nicht, wenn beim Versetzen des Filtrates mit kohlensaurem Ammoniak nach dem Verschwinden des hellblauen Kupferniederschlags und Erwärmen auf 60° das kohlensaure Ammoniak im Ueberschusse vorkommt. Der chemische Proceß, welcher sich hierbei entwickelt, ist folgender. Das Filtrat enthält essigsaures Kupferoxyd; Ferrocyankalium bewirkt aber die Bildung von rothem Ferrocyan kupfer, welches als Doppelcyanür in Cyankalium sich löst oder in farbloses Kupfercyanürkalium übergeht (nach Fleck). Enthielt das Filtrat kein kohlensaures Ammoniak, so habe ich für diesen Fall einen Mehrverbrauch von Cyankalium wahrgenommen. Auch die Cyankaliumlösung muß titirt sein. Man stellt sich eine Zehntnormallösung dar. Das Aequivalent des Cyankaliums ist 65,11. Das Doppelte beträgt 130,22, es wird also die Zehntnormallösung 13 Grm. CyKa enthalten. Man löst im Liter Wasser, wovon dann jeder Cubikcentimeter der Lösung 0,013 Grm. Cyan kalium entspricht. Dann nimmt man eine abgemessene Menge einer salpetersauren Kupferoxydlösung, deren Werth man kennt, versetzt mit kohlensaurem Ammoniak und gießt Ferrocyan kaliumlösung (50[FeCy + 2 CyKa) im Liter Wasser zu, um die Bildung von Ferrocyan kupfer hervorzurufen. Es findet folgende Umsetzung statt :



Beide Umsetzungsproducte sind im Cyankalium löslich (siehe Limpricht, S. 377) und man wird also so lange Cyankalium zutitriren müssen, bis alles Ferrocyankupfer in Kupfercyanürkalium übergeführt ist. Man stellt die Cyankaliumlösung aus ganz reiner Substanz her, welche kein Cyaneisen enthalten darf. Ich verwendete hierzu ein durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Product. Doch ist dieselbe trotz aller Sorgfalt beim Aufbewahren in wohlverschlossenen Gefäßen nicht constant wirkend, da sie sich in wässriger Lösung, in Berührung mit der Luft und bei Aufnahme von Kohlensäure aus derselben in Cyanwasserstoff zersetzt. Man muß ihren Titer bereits nach wenigen Tagen von Neuem feststellen. Um Belege dafür zu erhalten, wiederholte ich meine Analysen in wenigen Tagen und fand den Titer der Normallösung bereits um 2 CC. höher. Um diesen Titer zu bestimmen, bedient man sich, wie schon erwähnt wurde, einer Kupferlösung von bestimmtem Gehalt. Zur Anfertigung dieser Normalkupferlösung löst man 1 Grm. ganz reine Kupferspäne oder galvanisch gefälltes Kupfer in Salpetersäure und verdünnt auf 1 Liter. Jeder Cubikcentimeter derselben enthält also ein Milligramm. Kupfer. Dadurch erfährt man, wie viel Grm. Kupfer dem Cyankalium entsprechen. Nimmt man ein bekanntes Volumen eines Gerbstoffdecoctes und versetzt es mit einer gemessenen Menge Grünspanlösung, so bekommt man einen Niederschlag, welcher gerbsaures und gallussaures Kupferoxyd enthält. Das von diesem Niederschlage abfiltrirte essigsaure Kupferoxyd wird mit Cyankalium bestimmt und als nicht in die Verbindung eingegangen notirt. Nimmt man hernach unter gleichen Umständen gleiche Mengen Gerbstoffdecoct und Grünspanlösung, setzt aber noch kohlensaures Ammoniak hinzu, so kann sich nur gerbsaures Kupferoxyd bilden, welches am Filter gesammelt, mit heißem Wasser nachhaltend gewaschen wird, während

man im Filtrate abermals die Kupfermenge bestimmt. Durch Subtraction des gerbsauren und gallussauren Kupferoxyds vom Gemische des gerbsauren und gallussauren Kupferniederschlags erfährt man, wie viel Kupfer an Gerbsäure und wie viel an Gallussäure getreten ist. Auf diesem Wege erhielt ich immer äußerst schwankende Werthe.

Aus 12 Versuchen die Mittelwerthe genommen :

10 CC. Kupfernornallösung entsprachen 8 CC. Cyankaliumlösung.

30 CC. Aethertannin und 10 CC. Grünspanlösung entsprachen 17 CC. Cyankaliumlösung oder 0,0212 Grm. Kupfer.

0,0776 Grm. Kupfer im Grünspan,

0,0212 „ „ „ Filtrate,

0,0564 Grm. Kupfer an Gerbsäure.

1 Grm. Tannin entspricht 0,424 Grm. Kupfer. Der Kupfergehalt ist also zu niedrig und die erhaltenen Procente für die Gerbematerialien daher falsch; gute Resultate liefert nur die Gewichtsanalyse.

30 CC. Aether-Alkohol-Tannin, 10 CC. Grünspanlösung gekocht, filtrirt, der Niederschlag sammt Filter verbrannt, mit Salpetersäure wiederholt befeuchtet und geglüht, gab gewogen :

26,48300 Grm.

26,46400 Grm. im Platintiegel,

0,01900 Grm.

0,00215 Grm. Filterasche,

0,01685 Grm. Kupferoxyd = 0,0134 Grm. Kupfer.

30 CC. Tanninlösung = 0,026 Grm. Tannin; also entspricht 1 Grm. Tannin 0,535 Grm. Kupfer.

So oft ich die gewichtsanalytischen Bestimmungen wiederholte, bekam ich immer übereinstimmende Resultate. Fleck's Verfahren auf nassem Wege mittelst Cyankalium-Ti-

tration liefert keine verlässlichen Werthe. Schon aus Fleck's Abhandlung selbst ist ersichtlich, dafs er dort, wo *nur* die Mafsanalyse zur Bestimmung bekannter Tannin- und Gallussäure-Mengen angewendet wurde, oder aber wo selbe die Gewichtsanalyse gleichzeitig ergänzte, stets *mehr* Gerbsäure gefunden wurde, als man zur Analyse verwendet hatte.

30 CC. Aetheralkohol-Tannin und 10 CC. Grünspanlösung lieferten in drei Versuchen 0,01385 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,0108 Grm. Kupfer bei 0,02 Grm. Tannin.

1 Grm. Tannin = 0,54 Grm. Kupfer.

Galläpfel. 30 CC. Galläpfeldecoc (11,381 Grm. Galläpfel im Liter Wasser) gaben 0,114 Grm. Kupferoxyd = 0,09126 Grm. Kupfer. Diefs zeigt 5,66 Grm. Tannin und 49,8 Procent an.

Sumach. 30 CC. Sumachdecoc (6,981 Grm. Sumach im Liter Wasser) gaben 0,0145 Grm. Kupferoxyd = 0,0014 Grm. Kupfer, daraus ergaben sich 0,88 Grm. Tannin oder 12,7 Procent.

Die Procentgehalte sind zwar um etwas wenig zu niedrig, doch in der Technik bieten sie ziemlich genaue Resultate. Auch will ich noch bemerken, dafs ich bei den zahlreich ausgeführten Titrationen, zu welchen ich alle drei Tanninsorten verwendete, für das Aethertannin stets die höchsten Werthe erhielt, aus welchen auch mit Sicherheit auf die grösste Reinheit desselben geschlossen werden kann; wo hingegen das Bleitannin nach der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak stets bedeutende Verunreinigungen durch Gallussäure zeigte. Die Methode hat den Nachtheil der Zersetzbarkeit der Cyankalium- und Grünspanlösung. Diese setzt einen leichten, weissen Niederschlag ab, der selbst durchs Filter geht. Aufserdem mufs ich die Ansicht E. Wolf's bestätigen (kritische Blätter für Forst- und Jagdwissenschaft 1861, Bd. XLIV, S. 167), welcher eine grosse Reihe der sorgfältigsten Analysen ausgeführt hat, dafs die Methode zu umständlich ist und dafs sie zu niedrige Werthe liefert; eine

einzigste Gerbstoffbestimmung mit approximativ wahren Resultaten dauert 2 Stunden.

Methode Handtke.

In dem essigsauren Eisenoxyd, unter gewissen Bedingungen angewendet, fand Handtke ein Mittel, welches vollkommen genügen soll, die Gerbsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. Eine essigsaure Eisenoxydlösung, wie sie in den Apotheken unter dem Namen „Liquor ferri oxydati acetici“ vorrätzig ist, mit Wasser verdünnt zu einer verdünnten Gerbsäurelösung gesetzt, bewirkt zwar eine Fällung der Gerbsäure, allein das gebildete gerbsaure Eisenoxyd (nach Handtke auch das gerbsaure Eisenoxydul) ist so fein, daß es sich lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt erhält und selbst durch Filtriren kein klares Filtrat erzielt werden kann, ein Verhalten, welches wir bei Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls und des Eisenchlorids wiederholt und bestätigt finden. Um diesem Uebelstande zu begegnen und eine schnelle Abscheidung zu bewirken, setzt man zu dem essigsauren Eisenoxyd eine verdünnte Lösung von essigsaurem Natron und freie Essigsäure, und man kann mit der größten Vollständigkeit und Leichtigkeit die Abscheidung erzielen. Der schwarzblaue Niederschlag ballt sich schnell zusammen und das Filtrat zeigt keine Reaction auf Gerbsäure mehr. Um vergleichbare Resultate zu bekommen, nimmt man eine titrirte Normalgerbsäurelösung, bringt einige Cubikcentimeter derselben in ein Becherglas, fügt ebensoviel Wasser hinzu und läßt unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit die Eisenmischung aus einer Bürette eintröpfeln. Die ersten Tropfen der Eisenmischung erzeugen eine Blaufärbung, welche abermals verschwindet. 0,2 CC. genügen aber, die Flüssigkeitsmenge dauernd blau oder violett zu färben. Bei weiterem Zusatz der Eisenlösung wird die

Flüssigkeit immer schwärzer, bis endlich der Punkt erreicht ist, wo sich die fein suspendirten Flocken zusammenballen und die sie umgebende Flüssigkeit hell violett und durchscheinend werden lassen, wobei alle Gerbsäure sich als herausgefällt ergibt. Dieser Punkt ist ohne Indicator mit ziemlicher Genauigkeit zu beobachten. Der Niederschlag wird noch lange schwebend erhalten, ehe er sich vollständig absetzt und die früher violett erscheinende Flüssigkeit erscheint nach dessen Absetzen wasserklar durchsichtig.

Der Verbrauch von Eisenlösung ist der Gerbsäuremenge stets genau proportional. Nur bei gröfserer Verdünnung ist ein Mehrverbrauch an Eisenlösung wahrzunehmen und das Ende der Reaction schwer oder gar nicht zu beobachten.

Für 5 CC. Tanninlösung verbrauchte ich in 4 Versuchen

11,8	} CC. Eisenlösung,
11,7	
12	
11	

also entsprechen 11,37 CC. Eisenlösung 0,025 Grm. Tannin. Durch Trocknen, Glühen, mit Salpetersäure Befeuchten, Glühen und Wägen des Niederschlages bekommt man stets gleiche Resultate, es ist also selbstverständlich die Verbindung des Eisens und der Gerbsäure constant immer dieselbe. In verdünnten Lösungen verhindert die Gegenwart freier Essigsäure die Fällung der Gallussäure. Zur Darstellung der essigsauren Eisenoxydlösung nimmt man jene der Apotheken von 1,14 bis 1,145 spec. Gewicht, oder aber versetzt man Eisenchloridlösung mit Aetzammoniak, wäscht den Niederschlag aus und entfernt durch Pressen das Wasser des Niederschlages. Das so erhaltene Eisenoxydhydrat übergießt man in einer Flasche mit concentrirter Essigsäure, bis alles gelöst ist. Durch Zusatz von Wasser bringt man die Flüssigkeit auf obbezeichnetes spec. Gewicht, oder aber nimmt man, falls die käufliche Eisenlösung ein zu niedriges

spec. Gewicht hat, etwas mehr von derselben. Von dieser Flüssigkeit wägt man 16 Grm. ab, fügt 8 Grm. concentrirter Essigsäure hinzu, mischt dazu noch 16 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron, und verdünnt zu 1 Liter.

Diese Normallösung läßt sich nicht Monate lang aufbewahren, ohne sich zu zersetzen, wie es Handtke behauptet, sondern bereits nach wenigen Tagen setzt sich in derselben Schleim ab, es fällt Eisenoxyd nieder, die Flüssigkeit entfärbt und entmischt sich vollständig und will man weitere Analysen machen, so muß man die Normalflüssigkeit von Neuem herstellen. Als einen Uebelstand muß man ferner betrachten, daß stets eine ganze Reihe Versuche angestellt werden müssen, um Mittelwerthe zu erhalten, da sich die Resultate trotz aller Sorgfalt in der Ausführung stets verschieden von einander gestalten. Bei einer meiner Sumachdecocte konnte ich trotz aller Bemühungen zwar eine schwarze Färbung der Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag erhalten. Der Gehalt an Gerbsäure im Sumachdecoct ist nämlich bedeutend geringer, als jener des Galläpfelabsudes, auch ist die Verdünnung des Sumachdecoctes eine größere. Nun beeinflusst aber die größere oder geringere Verdünnung den Verbrauch an Titrirflüssigkeit; ein und derselbe Gerbsäuregehalt in mehr oder weniger Wasser bedarf stets verschiedene Mengen von Eisenlösung zu seiner Fällung und Bestimmung; bei obigem Versuche aber liegt die Verdünnung bereits außerhalb der Grenze der Bestimmungsfähigkeit der Titrirflüssigkeit. Der Umstand ferner, daß die Ausführung des Verfahrens ziemliche Zeit bedarf, das Ende der Reaction selten ganz genau und momentan abzusehen ist, und dadurch die Resultate an Verlässlichkeit verlieren, und daß stets viele Versuche nothwendig sind, um mit Sicherheit den Mittelwerth zu erfahren, dieß alles läßt die Methode als eine in der Technik wenig empfehlenswerthe erscheinen.

Dafs die Methode auf Anwendung einer leicht zersetz-
baren Titrirflüssigkeit basirt, und dafs sie bei verschiedener
Concentration und ein und demselben Gehalt der Gerbsäure-
lösungen verschiedene Resultate liefert, kann noch weniger
als ein Vorzug der Methode hervorgehoben werden. Letz-
tere Behauptung beweisen aufser Gauhe's Versuchen fol-
gende Zahlen, die ich für gleiche Tanninwerthe bei ver-
schiedener Verdünnung erhielt :

für 5 CC. Tanninlösung in vier Versuchen das Mittel von
11,3 CC. Eisenlösung.

für 5 CC. Tanninlösung bei 10 CC. Verdünnung 14,8 CC.

für 5 CC. Tanninlösung bei 20 CC. Verdünnung 16,3 CC.

Galläpfel.

5 CC. Galläpfeldecocct bedurfte 12 CC. Eisenlösung =
0,026 Grm. Tannin. Es enthalten also 10,25 Grm. Galläpfel
5,2 Grm. Tannin, diefs entspricht 50,7 pC.

Sumach.

5 CC. Sumachabsud bedurfte 8,9 CC. Eisenlösung, ent-
sprechend 0,02 Grm. Tannin. Daher ist in 29,95 Grm.
Sumach 4,16 Grm. Tannin enthalten, welches gleichkommt
13,9 pC.

Zu bemerken ist auch, dafs es zweckmäfsiger ist, stets
wenig Gerbstoffabsud der Titration zu unterwerfen, da man
die Flockenbildung in 5 CC. besser beobachtet, als in gröfseren
Flüssigkeitsmengen. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen
geben genaue Resultate; für die technische Chemie sind sie
jedoch werthlos und können anderen, rasch zum Ziele führen-
den analytischen Methoden nicht den Rang abgewinnen.

Methode Hammer.

Wenn eine von den bisher vorgeschlagenen Metho-
den auf unanfechtbare Genauigkeit Anspruch machen kann,

dann ist es sicher Hammer's Verfahren. In der Praxis ist die Absorption des Gerbstoffes durch thierische Haut oder Membran bereits so lange in Anwendung, als man überhaupt das Leder als solches kennt. Der Gerbstoff dringt durch die Epidermis, wird von den Epithelzellen aufgesogen und nachdem er sich mit der Zellensubstanz innig verbunden, von derselben festgehalten. Mit der Zellensubstanz selbst geht keine Umänderung vor, sie schrumpft nur zusammen, und obzwar man den Gerbstoff aus dem Leder wieder theilweise durch Auskochen entfernen kann, so ist dennoch die Eigenthümlichkeit der organischen Hautsubstanz dergestalt verändert, daß sie nicht wieder zur Blöße werden kann. Sobald man in den Gerbstoffen das Tannin als specifisch gerbende und die Haut in Leder verwandelnde Substanz erkannt hatte, konnte man bereits thierische Haut zur Entfernung der Gerbsäure aus ihren Lösungen anwenden. Diese Aufgabe stellte sich Hammer und löste sie auf eine ingeniöse Art. Daß man aus dem spec. Gewichte einer gerbsäurehaltigen Lösung auf deren Gehalt an Tannin schließen kann, unterliegt keinem Zweifel. Bei einer unreinen, durch andere Substanzen gesättigten Lösung, die ja immer in der Praxis vorkommt, gelangt man jedoch offenbar zu falschen Resultaten. Dießs Hinderniß wußte nun Hammer durch zahlreiche Versuche zu umgehen, und erreichte, daß man aus den Lösungen beliebiger Concentration mit Sicherheit auf den Gerbsäuregehalt derselben schließen kann. Bestimmt man nämlich zuerst das spec. Gewicht einer auch andere gelöste Körper enthaltenden Gerbsäurelösung, entfernt dann den Gerbstoff allein und zwar so, daß hierbei die Flüssigkeit weder verdünnt, noch sonst irgend verändert wird, so muß die Abnahme des spec. Gewichtes proportional sein dem vorhandenen Gehalt an Gerbsäure. Man braucht dann nur eine genaue Tabelle zu besitzen, welche den Beziehungen zwischen

dem Gehalte und dem spec. Gewichte der Gerbsäurelösungen von verschiedener Concentration gerecht wird, und man kann aus der gefundenen Differenz den Gerbstoffgehalt der Lösung sogleich ermitteln. Gegen dieß Princip läßt sich nicht das Geringste einwenden; wir werden im Folgenden sehen, wie sich die Methode bei der practischen Handhabung gestaltet. Hammer bestimmte zuerst die Dichtigkeiten verschiedener reiner Gerbstofflösungen, entfernte vollständig das Tannin aus denselben, notirte die Abnahme des spec. Gewichtes und brachte die möglicherweise alterirenden Nebenbestandtheile der Lösung durch Rechnung in eine Tabelle, welche allen Anforderungen auf Genauigkeit entspricht.

Hammer stellte sich ein Pyknometer dar, welches neben den Graden der Dichtigkeit zugleich die Procentgehalte an Tannin enthält. Im Nothfalle kann dieses Gerbsäurearäometer durch ein gewöhnliches Aräometer ersetzt werden, dessen Scala jedoch selbst eine Eintheilung in den Abständen von Zehntausendstel zu Zehntausendstel Grad besitzt. Seine Tabelle reicht bis zu 10 pC. Gerbstoffgehalt und ist von Procent zu Procent in 10 Theile getheilt.

Procente an Gerbstoff	Spec. Gewicht bei 15° C.
0,0	1,0000
0,1	1,0004
0,2	1,0008
0,3	1,0012
0,4	1,0016
0,5	1,0020
0,6	1,0024
0,7	1,0028
0,8	1,0032
0,9	1,0036
1,0	1,0040
1,1	1,0044

Procenle an Gerbstoff	Spec. Gewicht bei 15° C.
1,2	1,0048
1,3	1,0052
1,4	1,0056
1,5	1,0060
1,6	1,0064
1,7	1,0068
1,8	1,0072
1,9	1,0076
2,0	1,0080
2,1	1,0084
2,2	1,0088
2,3	1,0092
2,4	1,0096
2,5	1,0100
2,6	1,0104
2,7	1,0108
2,8	1,0112
2,9	1,0116
3,0	1,0120
3,1	1,0124
3,2	1,0128
3,3	1,0132
3,4	1,0136
3,5	1,0140
3,6	1,0144
3,7	1,0148
3,8	1,0152
3,9	1,0156
4,0	1,0160
4,1	1,0164
4,2	1,0168
4,3	1,0172

Procente an Gerbstoff	Spec. Gewicht bei 15° C.
4,4	1,0176
4,5	1,0180
5,0	1,0201
6,0	1,0242
7,0	1,0283
8,0	1,0325
9,0	1,0367
10,0	1,0409

Bei der Anwendung des Pyknometers hat man zu beachten, daß sich keine Luftbläschen an der Spindel ansetzen, und daß stets die Temperatur von 15° eingehalten wird. Bei je 5° Temperaturerhöhung oder Erniedrigung hat man die abgelesenen Procentzahlen um ein Zehntel Procent zu erhöhen oder zu erniedrigen. Um die Gerbsäure aus ihren Lösungen zu entfernen, bedient man sich der thierischen Haut, welche im frischen Zustande sorgfältig von anhängendem Unschlitt, Fett und Fleisch gereinigt und auf kurze Zeit in eine aus frisch gebranntem Kalk dargestellte Kalkmilch gelegt wird, welche man entweder mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium behandelt. Das so gebildete Schwefelcalcium verwandelt binnen Kurzem die Haare in eine schleimige Masse, welche abgeschabt wird. Man wäscht die so präparirte Blöße in verdünnter Salzsäure und entfernt alle noch anhängenden Kalkspuren durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser. Die Haut wird nun auf Bretter gespannt, zuerst langsam und dann scharf bei 80° getrocknet und mit einer groben Feile in Hautflocken zerrieben, welche das sogenannte „Hautpulver“ der Gerbsäureanalysen darstellen. Das Schaben der Haut ist eine sehr beschwerliche Arbeit, und da man bei zahlreichen Analysen bedeutende Mengen des Pulvers bedarf, ein schwer zu überwindender Uebelstand dieser Methode. Sonst läßt sich das Pulver in verschlossenen Gefäßen

unverändert aufbewahren. Man bedarf zur vollständigen Entfernung des Tannins aus seinen Lösungen das vierfache Gewicht an Hautpulver, welches in Wasser eingeweicht und gut geprefst in die zu behandelnde Gerbstofflösung gethan wird. Um die Ausfällung zu beschleunigen, muß man in einem verschlossenen Maßcylinder die Masse tüchtig durchschütteln, was bei größeren Mengen angewandten Hautpulvers schwer gelingt, da die Lösung einen dicken, wenig beweglichen Brei darstellt. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wandte ich einestheils frische, ungetrocknete Blöße an. Die Feuchtigkeit, welche hierbei etwa in die Lösung gelangt, ist wohl ebenso groß, als jene, welche im durchfeuchteten Hautpulver festgehalten wird. Jedenfalls gelingt das Ausfällen, wenn auch nach längerem Contact, so doch mit weniger Beschwerlichkeit, als bei Anwendung des Hautpulvers. Das Gerbstoffdecoct mit Eiweiß versetzt, geschüttelt, vom gebildeten Niederschlag abfiltrirt, das überschüssige Eiweiß durch Kochen zum Gerinnen gebracht und abermals filtrirt, gab mir übereinstimmende Resultate, obzwar die Anwendung von Eiweiß bei größerem Tanningehalt der Lösung und vielen vorzunehmenden Analysen in der Praxis schon des Kostenpunktes wegen schwerlich sich Eingang verschaffen würde. Kennt man den Gerbstoffgehalt einer Lösung noch nicht, so betrachtet man das spec. Gewicht derselben als von reinem Tannin bedingt, liest in der Tabelle den entsprechenden Tanningehalt ab, und nimmt das vierfache Gewicht Hautpulver, welches zur Ausfällung hinreicht. Von dem zu untersuchenden Gerbstoff nimmt man eine gewisse Menge, kocht sie erschöpfend aus und bringt die Lösung auf etwa 300 CC. Ich bemerke hierbei, daß die Lösung nicht zu sehr verdünnt und die in Angriff genommene Gerbstoffmenge nicht zu klein sei, da man dann mit dem Pyknometer wenig ins Auge springende Differenzen erhält, wobei sich leicht falsche

Resultate ergeben. So erhielt ich mit einem in Tausendstel getheilten Aräometer in einer 0,2 pC. Gerbsäure haltenden Lösung und in einer anderen 1,5 pC. haltenden ein spec. Gewicht, welches mit dem des Wassers zusammenfiel. Es war die Folge zu großer Verdünnung der Probirflüssigkeit, bei Anwendung eines nur geringe Bestimmungsfähigkeit und Schärfe bietenden Instrumentes. Erst nachdem ich ein in Zehntausendstel getheiltes Aräometer nahm, und Absude von größerem Tanningehalt der Untersuchung unterwarf, bekam ich wohl unterscheidbare Differenzen im spec. Gewicht. Daraus ergibt sich denn, daß zu dieser Methode nur ein hochgraduirtes Aräometer und Decocte von größerem Tanningehalt in Anwendung gebracht werden dürfen.

Mit dem Decocte füllt man den zum Aräometer gehörigen Cylinder; war derselbe zuvor nicht vollständig trocken, so spült man ihn mit dem Absude aus. Nach Einsenkung der Spindel entfernt man etwaige Luftbläschen und stellt den Cylinder in eine frische Lösung von 25 procentigem Salmiak, falls die Temperatur derselben nicht genau 15° C. beträgt, bringt das Auge in eine Ebene mit dem unteren Rande des Meniscus und liest ab. Jetzt nimmt man etwas mehr von der Lösung, als zum Anfüllen des Cylinders erforderlich ist, und zwar, falls z. B. die Lösung 5 pC. Tannin anzeigt, auf 300 CC. Lösung 60 Grm. Hautpulver; da 100 CC. Lösung 5 pC. Tannin enthalten, so erfordern diese 20 Grm. Hautpulver, also 300 CC. entsprechen 60 Grm. desselben. Durch Anfeuchten des Hautpulvers und Schütteln mit der Lösung im geschlossenen Maßcylinder entfernt man die Gerbsäure derselben, filtrirt durch ein Stück Leinwand in den Cylinder des Aräometers und liest abermals das spec. Gewicht ab. Hat man ein Gerbstoffprocentaräometer, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung, gab dagegen das Aräometer

das spec. Gewicht an, so addirt man zu der Differenz der spec. Gewichte die Zahl 1 und sucht für diese erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle. Kennt man aber so den Gehalt der Lösung an Gerbstoff in Procenten, so läßt sich auch sogleich der Gerbstoffgehalt der ihrem Gewichte nach bekannten Gesamtlösung, oder was dasselbe ist, der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz durch die einfachste Berechnung finden. Diese Methode diente mir bei der Procentbestimmung meiner käuflichen Gerbematerialien als Ausgangspunkt zur Beurtheilung der übrigen Verfahrungsarten. Manche von den Methoden gab mir bedeutend niedrigere oder höhere Resultate, manche wieder lieferten, trotz ihrer wenig sicheren Gewähr, mit Hammer's Verfahren dennoch fast übereinstimmende Zahlen; manche hingegen ließen mich unter günstigen und stets constanten Umständen Werthe finden, welche den Hammer'schen fast gleich kamen und auf kürzerem, schnellerem Wege zu erreichen waren. Obzwar diese Methode die genauesten Zahlen liefert, kann man ihr dennoch nicht das Attribut einer schnell zu handhabenden, unersetzbaren Art und Weise der Ausführung zusprechen.

Galläpfel.

25 Grm. Galläpfel wurden in 300 CC. Lösung erschöpft. Diese zeigte ein spec. Gewicht von $1,0208 = 5,2 \text{ pC.}$

Zu 200 CC. derselben wurden 41,6 Grm. Hautpulver verbraucht. Nach dem Entfernen der Gerbsäure war das spec. Gewicht $1,0040 = 1,0 \text{ pC.}$

Ist 4,2 Grm. in 100 CC. enthalten, dann entsprechen 300 CC. genau 12,6 Grm. und diese zeigen in 25 Grm. Galläpfeln $50,4 \text{ pC.}$ Tannin an.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei Bestimmung des spec. Gewichtes vor und nach dem Entfernen der Gerbsäure.

$$1,0208 - 1,0040 = 0,0168 + 1 = 1,0168 = 4,2 \text{ pC.}$$

Sumach.

30 Grm. Sumach in 235 Grm. Wasser erschöpft. Spec.
Gewicht vor dem Entfernen

des Tannins $1,0132 = 3,3 \text{ Grm.}$

Spec. Gewicht nach dem Entfernen

des Tannins $1,0064 = 1,6 \text{ Grm.}$

$0,0068 = 1,7 \text{ Grm.}$

Zu 200 CC. Lösung wurden 26,4 Grm. Haut genommen.

In 100 CC. ist 1,7 Grm. Tannin in 235 CC., also 3,9 Grm.
und in 100 Grm. Sumach also 13 pC. Gerbsäure.

Ein Vortheil der Methode wäre, dafs bei derselben
einzig und allein das Tannin aus den Lösungen entfernt wird,
und dasselbe so ganz genau bestimmt werden kann, ohne
dafs andere Beimengungen, wie Gallussäure und Extractiv-
stoffe, die Resultate beeinflussen würden. Jedenfalls mufs
nach dieser Methode die Bestimmung der Gerbsäure mit
unanfechtbarer Genauigkeit erzielt werden.

Methode Löwenthal.

Es ist eine verbesserte Modification der Benutzung des
Chamäleons als Titrirflüssigkeit, wie sie Monier früher
vorgeschlagen. Löwenthal stellte hier einen Indicator
auf, mit dessen Hülfe das Ende der Reaction leicht und
genau zu erkennen ist, wo hingegen bei Monier's
Methode die Endreaction nicht immer und vorzüglich bei sehr
verdünnten Lösungen genau zu beobachten ist. Ferner ist
hierbei der Umstand bevorzugend hervorgetreten, dafs immer
ein und dieselbe Oxydation der organischen Substanz einzu-
treten scheint. Dieser Indicator ist das reine schwefelsaure
Indigo, der Indigopurpur für sich, oder in seiner Verbin-
dung mit Basen, das Indigcarmin ($\text{KO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_4\text{N} \cdot \text{O}_2\text{HO}_3$). Eine
derartige Indigolösung von bekanntem Gehalte wird mit einer

bestimmten Menge der zu untersuchenden Gerbstofflösung gemischt und diese Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bis zum Verschwinden der blauen Farbe titirt, worauf sich nach Abzug des zur Zerstörung des Indigpurpurs verbrauchten Oxydationsmittels der genaue Titer des Gerbstoffes ergibt. Es scheint hier eine äußerst interessante Gruppierung der Gerbsäure und Indigoatome zu Moleculen stattzufinden, welche stets auf einmal oxydirt werden, so daß mit dem letzten zur Oxydation nothwendigen Tropfen Chamäleon auch die letzten Spuren beider Körper verschwinden. Löwenthal giebt an, daß wenn einmal ein gewisser Grad der Verdünnung der gerbstoffhaltigen Auszüge erreicht ist, bei einer weiteren Verdünnung der Verbrauch des Oxydationsmittels sich stets gleich bleibt. Ich habe besagtes Verhältniß bestätigt gefunden. Von 10 CC. bis zu 500, 800 CC., ja bis zu einem Liter aufsteigend ist der Verbrauch an Chamäleon, bis auf ganz geringe Schwankungen, fast immer derselbe, nur von 10 CC. bis zu 500 CC. nimmt er um einige Cubikdecimeter ab, was wahrscheinlich eine Folge optischer Täuschung ist; die Flüssigkeit, welche bei 500 CC. Verdünnung zum Beispiel nur 5 CC. Chamäleon braucht, um gelb zu erscheinen, würde auf 10 CC. reducirt etwa noch einen Schimmer ins Grünliche zeigen, welcher natürlich bei einer fünfzigfachen Verdünnung nicht mehr bemerkbar ist und dadurch würde dann zur vollständigen Entfärbung der 10 CC. ein Mehrverbrauch von wenigen Cubikdecimetern stattfinden. Und so ist es auch.

10 CC. Indigo und	10 CC. Wasser	verbrauchten	0,79 CC. Chamäleon.
10 CC. „ „	250 CC. „ „	0,6 CC. „	
10 CC. „ „	500 CC. „ „	0,62 CC. „	
10 CC. „ „	800 CC. „ „	0,6 CC. „	
10 CC. „ „	1000 CC. „ „	0,6 CC. „	

Bei der Titration geht zuerst das Dunkelblaue ins Hellblaue, Dunkelgrüne, Hellgrüne und Gelb über.

Hat die Lösung nur noch einen Schimmer ins Grünliche, dann ist nur tropfenweise Chamäleon zuzusetzen, da die Flüssigkeit auf einmal ins Hellgelbe umschlägt. Gauhe hat diese Reaction nie erreichen können, bei ihm besaßen die Lösungen immer einen Stich ins Röthliche, welches wahrscheinlich Folge unreinen Indigocarmins sein dürfte. Selbst Löwenthal giebt an, daß er mit Chamäleon nie eine hellgelbe Farbe der Lösung erzielte, wohl aber mit Chlorkalk; — ich muß das Gegentheil behaupten und gebe entschieden dem Chamäleon den Vorzug: denn der Chlorkalk ist eine von den chemischen Verbindungen, in welchen die Neigung zu entmischen zu stark vorherrscht; von einem Tage zum andern verändern sich seine Lösungen durch Feuchtigkeitsanziehung, Zerstörung organischer, etwa in Berührung mit dem Chlorkalk stehender Körper, durch Verflüchtigung, Luftberührung und Lichteinfluss. Man sollte glauben, daß das Chamäleon auch oxydirende Wirkung auf die etwa extrahirten Farbstoffe und Extractivkörper ausübt. Doch nach mehrstündigem Kochen der Gerbstoffe mit ein und derselben Wassermenge ist der Chamäleonverbrauch immer derselbe. Chamäleon wirkt zwar oxydirend auch auf die Beimengungen ein, doch ist die Einwirkung hierbei nicht so energisch. Verdünnte Lösungen, welche 0,5 bis 1 pC. folgender Substanzen enthalten, werden vom Chamäleon gar nicht, im concentrirten Zustande aber erst nach längerer Einwirkung oxydirt: Essigsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Zucker, Dextrin, Gummi, Fette, Caffeïn, Harnstoff, Theïn, Chinin. Will man also jede Einwirkung der extractiven Materien auf den wahren Titer des Chamäleons abschwächen, so braucht man nur das Decoct gehörig zu verdünnen. Alkohol wird von Chamäleon energisch oxydirt, darum mußte

ich hierbei wässerige Auflösungen der Gerbsäure und wässerige Decocte der Gerbstoffe anwenden; die Methode kann auch dadurch modificirt werden, dafs man statt des Chamäleons sich einer Chlorkalklösung bedient, doch das umständliche Anfertigen und Verwahren der sich leicht entmischenden Flüssigkeit läfst die Anwendung des Chamäleons, welches doch constanter in seinem Titer verharret und die Methode weniger erschwerend macht, als vortheilhafter erscheinen. Diese Methode kann auch auf die Bestimmung einiger Farbstoffe, wenn auch nicht immer mit Erfolg, angewendet werden. Ich liefs selbe ihrer geringen Stichhaltigkeit wegen und da selbe nicht direct in den Ressort meiner Bestimmungen gehörte, unberücksichtigt.

Löwenthal giebt an, dafs es besser ist, eher mehr als weniger der Indigolösung zu verwenden, bei zu wenig Indigolösung fallen die Resultate nicht übereinstimmend aus. Auf Grundlage vieler Experimente ermittelte er, dafs die Indigolösung die doppelte Menge des Sauerstoffs zu ihrer Oxydation in Anspruch nimmt, als es die Gerbsäure bedarf. Er setzt fest, um immer dieselben Resultate zu bekommen, 30 Grm. teigigen Indigocarmins zu nehmen, oder aber des feinsten Indigopurpurs von Lyon.

Gauche und Hallwachs nahmen zu ihren Indigolösungen dieselbe Gewichtsmenge. Solcher Indigo mit Wasser verdünnt und durch Chlorkalk bis zum Verschwinden der blauen Farbe oxydirt, darf nur eine rein gelb gefärbte Lösung zurücklassen, welche nicht im Geringsten ins Rothe oder Braune ziehen darf. Im letzteren Falle wäre derselbe für diese Analyse als unbrauchbar zu verwerfen. Um den Mängeln zu entgehen, welche die Indigolösung nach Mohr's Angabe besitzt, mufs man nach jedem neu zugesetzten Tropfen der Entfärbungsflüssigkeit wohl umrühren und vollkommen mischen, um nicht mehr Chamäleon zu verbrauchen, als

wirklich zur Oxydation nöthig ist. Was die Verdünnung anbelangt, so habe ich ebenso wie L ö w e n t h a l und G a u h e nachgewiesen, daß bei einer gewissen Verdünnung ein Weniger-Verbrauch an Chamäleon bemerkbar wird und daß sich bei höher gehender Verdünnung die verbrauchten Chamäleonmengen gleich bleiben. Bei Anwendung des Chlorkalkes tritt uns noch derjenige Umstand hindernd entgegen, daß man nach Zusatz der letzten Tropfen Chlorkalklösung eine geraume Zeit warten muß, bis die frei gewordene unterchlorige Säure oder das Chlor den Farbstoff aufgesucht und oxydirt hat. Beim Chamäleon hingegen genügt ein einziger Tropfen, um momentan eine vollständige Oxydation zu bewirken. Daß die Oxydation wirklich eine vollständige ist, davon überzeugte ich mich, indem auch nicht eine Spur Gerbsäure in der entfärbten Lösung nachzuweisen war; die einmal entfärbte Flüssigkeit bleibt constant unveränderlich, ohne durch weitere Aufnahme von Sauerstoff höher oxydirt zu werden; die Oxydation ist also eine begrenzte, endliche, und ob man viel oder wenig Indigolösung zugesetzt hatte, zur Oxydation der Gerbsäure wird dennoch immer ein und dieselbe Menge Chlor oder Chamäleon verbraucht. Jedenfalls giebt die Methode genaue Resultate und keine von allen bis jetzt bekannten Methoden führt so schnell zum Ziele, wie diese. Im Fabrikswesen, wo man viele Gerbstoffbestimmungen und in kurzer Zeit auszuführen hat, dürfte diese Methode allein eine durchgreifende Wichtigkeit erlangen. Die Chamäleonlösung braucht man nie mit Oxalsäure auf ihren Gehalt zu prüfen und es genügt vollständig, wenn man einige Tage nach einander Gerbsäurebestimmungen auszuführen hat, 10 CC. einer wässerigen Normalgerbsäurelösung, deren Gehalt man kennt, mit 10 CC. Indigolösung und 500 CC. Wasser auf den Wirkungswerth zu prüfen, um vergleichbare Resultate und die Möglichkeit einer Procent-

bestimmung zu erzielen. Bemerkenswerth ist noch, daß, wenn die zu titrirende Flüssigkeitsmenge nicht gewöhnliche Temperatur besitzt, sich daraus ein Mehrverbrauch an Chamäleon ergibt; da nun dadurch die Verläßlichkeit der Bestimmungen und Resultate beeinträchtigt wird, ist es rathsam, daß die Gerbstofflösung, Wasser und Indigolösung die Zimmertemperatur besitzen. Da man ohnedieß immer bereits abgekühlte Decocte in Angriff nimmt, habe ich es nicht für nothwendig erachtet, über die Schwankungen beim Temperaturwechsel eine Tabelle aufzustellen, da selbe für die Technik ohnehin durchaus werthlos wäre und nur Veranlassung zu unnöthigen Reductionen und Berechnungen geben würde, wenn der Verbrauch an Chamäleon für eine Normalgerbsäurelösung bei der Temperatur von 14° R. reducirt werden müßte auf den Mehrverbrauch von Chamäleon für Gerbstoffdecocte, welche 65° R. besäßen. Ein Uebelstand der Methode wäre der, daß dieselbe die Bestimmung der Gerbsäure nicht in ihr Bereich zieht. Alle Resultate müssen also um etwas zu hoch erscheinen, da die Gallussäure ebenso wie die Gerbsäure einer vollständigen Oxydation durch das Chamäleon unterliegt. Die Methode dürfte aber dessen ungeachtet ihrer vielen Vorzüge wegen in den Fabriken die beliebteste werden.

V e r s u c h e.

Wird die Indigolösung vermehrt, so ist der Mehrverbrauch an Chamäleon stets proportional. Wäre nicht die Oxydation eine vollständige und begrenzte, so müßten die mit 0,72 CC. Chamäleon versetzten 10 CC. Indigolösung bei Zusatz von mehr Chamäleon etwa höher oxydirt werden. Dieß ist aber nicht der Fall, die 20 CC. Indigo brauchen gerade doppelt so viel Chamäleon als 10 CC. Indigolösung.

10 CC. Indigolösung in 500 CC. Wasser erforderten 0,72 CC. Chamäleonverbrauch.

20 CC. Indigolösung in 500 CC. Wasser aber 1,5 CC.

” ” ” ” ” ” ” ” 1,4 ”

” ” ” ” ” ” ” ” 1,5 ”

20 CC. Indigolösung in 500 CC. Wasser und 10 CC. Galläpfeldecocct ergaben angesäuert 10,1 CC. Chamäleon.

Dazu auch 10 CC. Indigo gethan, erforderten 0,71 CC. Chamäleon.

Nehme ich hingegen also gleich 30 CC. Indigo, 500 CC. Wasser und 10 CC. Galläpfeldecocct, so erforderte die Gesamtlösung 10,82 CC. Chamäleon zur Oxydation.

Ob man also die Indigolösung auf einmal oder parthienweise zufügt — die Resultate sind immer genau dieselben.

20 CC. Indigo, 20 CC. Tanninlösung, 500 CC. Wasser erforderten 11 CC. Chamäleon.

20 CC. Indigo, 20 CC. Tanninlösung, 500 CC. Wasser erforderten 11,1 CC. Chamäleon.

20 CC. Indigo, 20 CC. Tanninlösung, 500 CC. Wasser erforderten 11 CC. Chamäleon.

Da 20 CC. Indigo 1,5 CC. Chamäleon verbrauchen, so entsprechen 20 CC. Tanninlösung 9,5 CC. Chamäleon.

Galläpfel :

Da 0,085 Grm. reinen Tannins 9,5 CC. Chamäleon entspricht, so ergibt sich, da für 20 CC. Galläpfeldecocct 20 CC. Indigolösung und 500 CC. Wasser 12,8 CC. Chamäleon erforderlich waren und für 20 CC. Indigo 1,5 CC. Chamäleon abgehen, nur 11,3 CC. Chamäleon. Diese entsprechen 0,101 Grm. Tannin, darum ist in 10 Grm. Galläpfeln 5,05 Grm. Tannin oder 50,5 pC. enthalten.

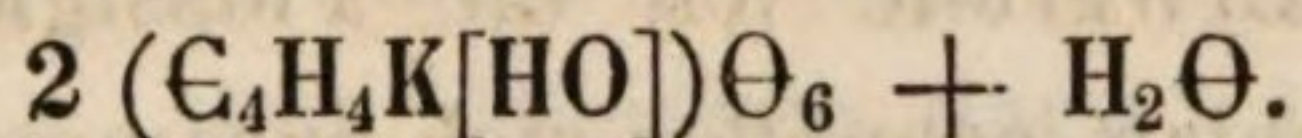
Sumach :

20 CC. Indigolösung, 20 CC. Sumachdecocct und 500 CC. Wasser erforderten 4 CC. Chamäleon. 20 CC. Sumach ent-

sprechen nach Abzug von 1,5 CC. genau 2,5 CC. von 0,022 Grm. Tannin. Es enthalten also 7,935 Grm. Sumach 1,1 Grm. oder 13,85 pC. Tannin.

Methode Gerland.

Dieselbe ist ebenfalls eine Titirmethode und besteht in der Ausfällung der Gerbsäure mit weinsteinsaurem Antimon-oxydkali oder Brechweinstein :



Ein Aequivalent Brechweinstein bei 100° getrocknet erfordert 3 Aequivalente Gerbsäure zur Bildung von 1 Aequivalent gerbsauren Antimonoxydes.

Die von Gerland benutzte Brechweinsteinlösung enthält 2,611 Grm. Brechweinstein im Liter und 1 CC. derselben soll 0,005 Grm. Gerbsäure fällen. Diese Lösung bringt nur dann einen massig flockigen, weissen Niederschlag hervor, wenn dieselbe mit Salmiak versetzt wird. Würde der Lösung der Gerbsäure eine gerade zu ihrer Ausfällung hinreichende Menge Brechweinstein zugefügt, so enthält die Lösung weder Tannin noch Antimon. Gerland sieht in seiner Methode einen Vorzug vor anderen hauptsächlich darum, dafs bei derselben die Gallussäure ganz aufser Rechnung bleibt, da selbe vom Brechweinstein nicht gefällt wird, wenn Salmiak zugegen ist. Doch die Methode hat so viele Mängel, dafs dieser vermeintliche Vorzug illusorisch wird. Farbstoffe und andere etwa in der Gerbstofflösung vorhandene Extractivstoffe wirken auf die Bestimmung der Gerbsäure nicht störend ein, doch ist immer darauf zu sehen, dafs die Gerbstofflösung neutral oder schwach sauer reagire. Gerland giebt an, dafs der Niederschlag nach dem Umrühren sich bald absetze und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheine,

so dafs man leicht erkennen kann, ob ein neu zugesetzter Tropfen Brechweinsteinlösung einen Niederschlag hervorbringt oder nicht. Das Ende der Reaction soll sich eben so genau bestimmen lassen, als es bei der Schwefelsäurebestimmung mit titrirter Chlorbaryumlösung der Fall ist. Was nun die Ausführung der Methode selbst anbelangt, so mufs ich dem Urtheile Gauhe's beipflichten, dafs nämlich eine sichere Erkennung der Endreaction sowohl in reinen Tanninlösungen, als auch in gefärbten Gerbstoffdecocten absolut unmöglich ist. Erwärmte ich die Flüssigkeit, dann setzte sich der Niederschlag schneller sich zusammenballend leichter ab, dennoch aber brachte ein neu hinzugefügter Tropfen von Brechweinsteinlösung keine wahrnehmbare Trübung oder Flockenbildung hervor, obzwar noch ein bedeutender Gerbstoffgehalt der Lösung sich nachweisen liefs. Was die Bestimmung des Niederschlages auf gewichtsanalytischem Wege anbelangt, so fand ich Gauhe's Behauptung nicht bestätigt, indem derselbe angiebt, dafs beim Auswaschen des Niederschlages die Waschwasser trübe durchs Filter gehen. Ich habe selbiges nur bei Anwendung von siedend heifsem Waschwasser gefunden. Es lief zuerst milchig trübe durchs Filter, setzte Flocken ab und mufste immer wieder auf das Filter gegossen werden, um endlich bei fortgesetzter Anwendung von kaltem Waschwasser rein durch dasselbe zu gehen.

Der Niederschlag, auf diese Art beharrlich behandelt, bleibt von jeder Spur Brechweinstein befreit, rein am Filter zurück.

Die Methode ist ungemein zeitraubend, da das Bestimmen der Endreaction nur auf einem Umwege erzielbar ist. Ich mufste nämlich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit bei jedem halben Cubikcentimeter immer wieder auf etwaige Gerbsäure oder Antimongehalt prüfen. Man erreicht oft mit acht bis zehn aufeinander folgenden Prüfungen nicht

das gewünschte Resultat. Zuerst bringt man auf einmal die annähernd berechnete Brechweinsteinmenge hinzu und nun filtrirt man von 0,5 CC. zu 0,5 CC. die Flüssigkeit auf kleinen in Eprouvetten gestellten Filtern, oder aber verfährt man so, daß man eine auf beiden Seiten offene Glasröhre, auf einer Seite einige Mal mit sehr dichter Leinwand überspannt, immer einige Tropfen klare Flüssigkeit heraushebt und auf ihren Gehalt prüft. Um sich von der Gegenwart des Antimons selbst bei ganz geringen Spuren desselben zu überzeugen, nimmt man ein ganz blankes Platinblech, gießt darauf etwas von dem Filtrate, thut Salzsäure dazu, legt ein Stückchen granulirtes Zink in dasselbe und erwärmt behutsam bis zum völligen Verdunsten. Es zeigt sich bei Gegenwart von Antimon auf dem Platinbleche ein metallisch schwarzbrauner Anflug von Antimon (Fresenius, Z. f. a. Ch. I, 444). Man darf nicht zu stark erwärmen, um das Zink nicht zum Schmelzen zu bringen, und muß das Platinblech, welches durch beide Metalle angegriffen wird, immer wieder blank scheuern. Auch hier habe ich mich am Besten von der Gegenwart der geringsten Gerbsäurespur dadurch überzeugt, daß ich in einen Theil des Filtrates einen Tropfen Eisenchloridlösung gleiten liefs. Bei eintretender schwarzer Nebelbildung war noch sicher Tannin vorhanden. Hallwachs verwirft diese Methode gänzlich, da er nur negative Resultate erhielt, ohne daß es ihm gelingen wollte, die Niederschläge klar abzufiltriren.

20 CC. Aethertannin, entsprechend 0,112 Grm. Tannin, brauchten nach vier Versuchen das Mittel von 20 CC. Brechweinsteinlösung zur vollständigen Ausfällung. Es entspricht also 0,0056 Grm. Tannin einem Cubikcentimeter Brechweinsteinlösung und obige 20 CC. Tanninlösung würden 22,4 CC. Brechweinsteinlösung erfordern (nach Gerland).

Galläpfel :

Aus 18 Versuchen das Mittel genommen, erforderten 20 CC. Galläpfeldecocct 17,4 CC. Brechweinsteinlösung. Diefs entspricht 0,098 Grm. Tannin. Es enthalten also 10 Grm. Galläpfel 4,93 Grm. oder 49,3 pC. Tannin.

Sumach :

Aus 4 Versuchen das Mittel genommen, erforderten 20 CC. Sumachdecocct 2,8 CC. Brechweinsteinlösung. Diefs entspricht 0,0198 Grm. Tannin. Daher enthalten 7,935 Grm. Sumach 0,99 Grm. Tannin oder 12,6 pC. Tannin. Die Methode giebt bei unsicherer und schwerfälliger Ausführungsweise niedrigere Werthe, als Hammer's Verfahren.

Methode Wildenstein.

Diese Methode hat das Eigenthümliche an sich, dafs sie keine Gewichts- oder Maßanalyse darstellt, sondern vermöge einer colorimetrischen Scala rasch den Procentgehalt des in den Absuden vorhandenen Tannins zu ermitteln trachtet. Doch sie basirt auf keiner guten, wenn auch rationellen Grundlage, da sie schon im Principe der Mängel viele in sich einschließt. Man bedient sich der Reaction des Eisenoxydes auf Gerbsäure und imprägnirt schwedisches Filtrirpapier gleichmäfsig mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxyd, indem man es in gleich grofse Streifen zerschnitten hat. Das Papier wird in möglichst gleichförmigen Bögen, welche weder Schäden und Verdickungen besitzen, ausgesucht. Von getrocknetem citronensaurem Eisenoxyd werden 12,5 Grm. in einem halben Liter Wasser gelöst und als Imprägnirflüssigkeit benutzt. Diese Lösung wird so wie diejenige des Tannins und der Gerbstoffe in einen Cylinder von bestimmten Dimensionen eingefüllt. Man taucht mittelst eines

Glashäkchens die präparirten Papierstreifen unter, nach genau zwei Minuten zieht man sie wieder heraus und hängt sie zum Trocknen an einem mäßig warmen Orte auf.

Wildenstein bedient sich eines Cylinders mit Marke und füllt stets eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter Tanninlösung hinein. Es kommt dann darauf an, aus der mehr oder weniger dunklen Färbung der Papierstreifen den Gehalt der zu prüfenden Flüssigkeit an Gerbsäure festzustellen. Zu diesem Ende hat man sich eine Reihe von Papierstreifen dargestellt, welche in stets dunkler werdender Färbung eine Scala bilden und zwar in folgender Weise: Man bereitet sich 25 Lösungen von Gerbsäure in Wasser, welche einen stets wachsenden Gerbsäuregehalt in Procenten repräsentiren. In jede dieser Auflösungen taucht man immer je einen imprägnirten Papierstreifen und bekommt auf diese Weise eine Reihe, bei welcher die immer dunkler werdende Farbe mit der hierzu in Mitwirkung gewesenen Quantität Gerbsäure in einem bestimmten Verhältnisse steht. Will man dann nach der fertigen colorimetrischen Scala den Gehalt irgend eines Gerbematerials bestimmen, so kocht man nur einige Gramm derselben erschöpfend aus, gießt das Decoct in den Cylinder und taucht das Probepapier unter. Nachdem dieses getrocknet wurde, vergleicht man dessen Farbe mit der Scala und ermittelt denjenigen Streifen derselben, welcher mit diesem in Farbe und Ton die meiste Aehnlichkeit und Analogie besitzt. Man braucht dann nur den entsprechenden Procentgehalt abzulesen oder zu berechnen und kann so mit ziemlicher Genauigkeit den Gehalt der untersuchten Substanz an Gerbsäure feststellen. Bei correcter Befolgung aller hierzu nothwendigen Vorsichtsmafsregeln kann man der Wahrheit bis auf 1 bis 1,5 pC. nahe kommen.

Anfertigung der Scala.

Wildenstein empfiehlt hierzu sogar Papierbögen von gleichem Gewichte. Man verzeichnet auf denselben mit feinen Bleistiftstrichen die Umrisse der Streifen. Ihre Form ist aus Fig. 1 der lithographischen Tafel ersichtlich. Die Länge ab beträgt 18 Centimeter, die Breite cd 3 Centimeter. Die Streifen endigen unten in eine Spitze, damit nach dem Eintauchen in die Eisenoxyd- und Gerbsäurelösung die überflüssige Flüssigkeit während des Trocknens besser abfließen kann. Ferner bekommen die Streifen bei i und k zwei Oeffnungen von 0,6 CM. Grösse, zum Durchschieben eines Drahtstäbchens und bei h ebenfalls eine Oeffnung zur Aufnahme eines Glashäkchens. Der zum Imprägniren angewandte Glas-cylinder muß 4 CM. inneren Durchmesser und 19 CM. Höhe haben. Nachdem man den Cylinder mit der citronensauren Eisenoxydlösung gefüllt und sich eine hinreichende Anzahl von Papierstreifen bereitet hat, nimmt man einen nach den anderen, versieht selben mit dem oben erwähnten Drahtstäbchen und hängt in die untere Oeffnung des Streifens ein etwa 2 Grm. schweres Häkchen von Glas, aus einem Glasstab durch Biegen erhalten. Fig. 2 der Tafel giebt es in natürlicher Grösse. Man taucht nun den mit dem Häkchen versehenen Papierstreifen senkrecht in den mit der citronensauren Eisenoxydlösung gefüllten Cylinder vollständig unter, so daß das Drahtstäbchen mit dem Flüssigkeitsniveau zusammenfällt. Der Papierstreifen darf die Glaswand des Cylinders nicht berühren. Nach genau zwei Minuten wird der Streifen langsam und gleichmäfsig aus der Lösung gehoben, vom Glasstäbchen befreit und nun mit der Breitseite auf Häkchen an eine Latte befestigt, wo die Streifen vor Zugluft und Staub geschützt dem Trocknen überlassen werden. Die Latte ist wagerecht, die Streifen mit der Breitseite neben

einander aufgehängt, ohne dafs sie sich berühren können, hängen senkrecht herab. Nachdem man sich eine hinreichende Anzahl Streifen imprägnirt hat, schreitet man zur Anfertigung der Scala, indem man 12,5 Grm. reine trockene Gerbsäure in 500 CC. Wasser löst (starke Lösung genannt), und stets mit einigen Cubikcentimetern dieser Lösung und einer gehörigen Verdünnung mit Wasser sich die Scala in procentisch aufsteigender Gehaltsmenge anfertigt.

Es genügen 25 Farbentöne :

Man löst stets :

1	CC.	starke Lösung	in	250	CC.	Wasser	=	0,025	Grm.	Tannin.
2	"	"	"	"	"	"	"	=	0,05	" "
3	"	"	"	"	"	"	"	=	0,075	" "
4	"	"	"	"	"	"	"	=	0,1	" "
5	"	"	"	"	"	"	"	=	0,125	" "
6	"	"	"	"	"	"	"	=	0,15	" "
7	"	"	"	"	"	"	"	=	0,157	" "
8	"	"	"	"	"	"	"	=	0,2	" "
9	"	"	"	"	"	"	"	=	0,235	" "
10	"	"	"	"	"	"	"	=	0,25	" "
12	"	"	"	"	"	"	"	=	0,3	" "
14	"	"	"	"	"	"	"	=	0,35	" "
16	"	"	"	"	"	"	"	=	0,4	" "
18	"	"	"	"	"	"	"	=	0,45	" "
20	"	"	"	"	"	"	"	=	0,5	" "
22	"	"	"	"	"	"	"	=	0,55	" "
24	"	"	"	"	"	"	"	=	0,6	" "
26	"	"	"	"	"	"	"	=	0,65	" "
28	"	"	"	"	"	"	"	=	0,7	" "
30	"	"	"	"	"	"	"	=	0,75	" "
32	"	"	"	"	"	"	"	=	0,8	" "
34	"	"	"	"	"	"	"	=	0,85	" "
36	"	"	"	"	"	"	"	=	0,9	" "

38 CC. starke Lösung in 250 CC. Wasser = 0,95 Grm. Tannin.

40 „ „ „ „ „ „ „ = 1 „ „

Mit diesen verschiedenen Lösungen füllt man den Cylinder, senkt in jede einen Papierstreifen, zieht ihn nach zwei Minuten wieder heraus und verfährt im Ganzen, wie bereits beschrieben worden ist. Die Papierstreifen benetzen und durchfeuchten sich, es beginnt sich das in denselben enthaltene Eisen mit dem Tannin zu verbinden und die Flüssigkeit erfüllen schwarze Wolken. Man darf während dieser Zeit den Cylinder weder schütteln, noch bewegen, da durch das Bewegen der Flüssigkeit sich weniger gerbsaures Eisenoxyd auf dem Papier niederschlagen würde, am wenigsten aber, wenn man die Lösung schütteln würde. Da das citronensaure Eisenoxyd in Alkohol unlöslich, aus wässerigen Lösungen mit Alkohol als gelber Niederschlag gefällt wird, so wird natürlich ein getrockneter, mit citronensaurem Eisenoxyd imprägnirter Papierstreifen in einer alkoholischen Gerbsäure oder Gerbstofflösung nicht geschwärzt. Man muß also Galläpfel und Sumach in wässeriger Abkochung verwenden. Die so dargestellten Papierstreifen sollen und müssen nun eine stets von einander verschiedene Nuance zeigen, doch ist diese oft so gering, daß wir selbe mit unseren Augen nicht unterscheiden können. Wildenstein empfiehlt, die Prüfung und Vergleichung der Farbentöne bei durchfallendem Lichte anzustellen, doch selbst hierbei sind die Resultate nicht verlässlicher. Zur bequemerer Handhabung werden die gefärbten Papierstreifen auf einem mit citronengelbem Glanzpapier überzogenen, zusammenlegbaren Pappendeckel aufgeklebt und mit der dazu gehörigen Procentzahl versehen. Angeführte Scala reicht zwar nur bis zu 40 pC., doch ist dieß nicht die Grenze des Unterscheidbaren; man könnte die Scala noch fortsetzen, doch man hilft sich auch dadurch, daß man entweder weniger Gerbstoff extrahirt, oder

aber den Gehalt mit einem gröfseren Quantum Wasser in die Grenzen der Scala herabdrückt. Das Resultat ist dann zu verdoppeln, freilich verdoppelt man dadurch auch das Fehlerhafte der Methode. Hiermit wäre also eine colorimetrische Scala als Ersatz für andere analytische Bestimmungsmethoden angenommen. Abgesehen davon, dafs die Anfertigung derselben mit sehr viel Umständlichkeiten verbunden ist und einige Tage in Anspruch nimmt, endlich man für viele Proben auch stets eine grofse Anzahl imprägnirter Papiere in Bereitschaft haben mufs, so ist auferdem schon von Wildenstein selbst anerkannt worden, dafs die Resultate stets um 1 oder 1,5 pC., trotz aller angewandten Sorgfalt, vom wahren Procentgehalt auseinanderlaufen. Doch auch die Gallussäure giebt mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag, dieser mufs sich also, da Gallussäure der stete Begleiter der Gerbsäure ist, zu dem Niederschlage der Gerbsäure addiren und den Papierstreifen dunkler färbend die Richtigkeit der Resultate beeinträchtigen. Auch dauert die Bestimmung geraume Zeit, da man stets warten mufs, bis die Streifen getrocknet sind, und ermüdet das Auge beim Anstellen der Vergleiche, ohne mit Schärfe mehr die gering von einander variirenden Nuancen zu unterscheiden, so mufs man aussetzen und dem Auge Erholung schaffen. Ferner weifs man eigentlich nie, wie viel man des Gerbstoffes in Arbeit nehmen mufs, oder wie weit das Decoct zu verdünnen ist, wenn man nicht den Tanningehalt des Gerbematerials bereits approximativ kennt, da man sonst nach der ersten Probe eine Farbennuance erhalten könnte, welche über die Scala hinausgeht. Dafs beim Verdoppeln der Resultate auch das Fehlerhafte der Methode mit hineingezogen wird, und dafs sich viele Streifen der colorimetrischen Scala so entschieden ähnlich sind, dafs es uns schwer wird, bei anzustellenden Vergleichen sich für einen aller der sich ähnlichen Streifen und also für

einen gewissen Procentgehalt zu entscheiden, sind Umstände, welche gegen jede Verwendbarkeit der Methode sprechen. Wer sich übrigens die Spielerei anfertigen und Gerbstoff-extracte auf deren Tanningehalt prüfen will, wo es sich nicht darum handelt, analytisch verlässliche Zahlen zu erhalten, sondern Resultate, die oft um 2 bis 6 Procente auf oder ab mit dem wahren Tanningehalte in Widerspruch stehen, kann sich Wildenstein's Methode bedienen.

Galläpfel zeigten 52 pC.

Sumach 16 pC.

Methode Mittenzwey.

Unter allen gewichtsanalytischen Methoden der Gerbsäure nimmt Mittenzwey's Verfahren eine besonders isolirte Stelle ein. Es gründet sich auf die Absorptionsfähigkeit der Gerbstoffe in alkalischen Lösungen, indem dieselben der Luft den Sauerstoff entziehen und selben verschlucken. Es ist also eine volumetrische Methode. Dieselbe ist in ihrer Ausführung und im Apparate sehr einfach. Die Luft in der beiläufig 1,5 Liter fassenden Flasche *A* (Fig. 3 u. 4 der Tafel) communicirt mit der Atmosphäre durch die gebogene Glasröhre *b* und *c*, deren letztere sich bei *d* bis auf 1 MM. verengt. Beide Röhrchen sind durch einen Caoutchoucschlauch verbunden, und ein Quetschhahn *f* besorgt den nothwendigen Luftabschluss. Die Flasche selbst ist mit einem Kork oder Caoutchoucpropf *g* hermetisch verschlossen, durch denselben gehen beide Röhrchen *b* und *c*. Ein Uebelstand ist es hierbei, dass alle in Betracht kommenden Flüssigkeiten stets die Zimmertemperatur besitzen müssen, ja beim Hantiren der Absorptionsflasche muss man selbe stets mit einem Tuche umwickeln, damit sie nicht durch die Handwärme eine andere Temperatur annehme. Wendet man nämlich Flüssigkeiten an,

welche eine andere, als die Zimmertemperatur besitzen, so sind die Resultate verschieden.

Ist die absorbirende Lauge, welche stets in einer Menge von 200 CC. angewendet wird, nebst dem abgewogenen Gerbstoffe in der Flasche bereit, so verstopft man selbe hermetisch, öffnet den Quetschhahn, um inner- und außerhalb der Flasche gleichen atmosphärischen Druck zu erzielen, verschließt nun wieder und beschleunigt durch heftiges Schütteln die Absorption des Sauerstoffs. Die Lauge färbt sich zuerst durch die Gerbsäure intensiv roth, wird aber später immer dunkler bis braun. Durch das Schütteln wird die über der Lauge befindliche Luft immer an Sauerstoff ärmer, und sobald man in ein Becherglas 300 CC. Wasser gegossen, die Flüssigkeitsniveaus der Absorptionsflasche und im Becherglas in eine Ebene gebracht, die Röhre *bc* in das Wasser untergetaucht und den Quetschhahn geöffnet hat, so steigt in den luftärmeren Theil *A* so viel Wasser, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Nun schüttelt man von neuem und wiederholt diese Procedur so lange, als noch Wasser in die Absorptionsflasche übergeht. Man hüte sich jedoch, mit dem Flüssigkeitsniveau in der Absorptionsflasche unter dasjenige des Becherglases zu kommen, es würde dann vermöge der Hebertheorie Wasser aus dem Becherglas nach *A* übersteigen und zu falschen Resultaten führen. Steigt kein Wasser mehr nach *A*, so ist der Vorgang beendet. Man mißt nun das übriggebliebene Wasser ab und bestimmt nach Cubikcentimetern, wieviel desselben nothwendig gewesen, um den Sauerstoff zu ersetzen, welcher 1 Grm. reines Tannin verschluckte. Reines Tannin dient auch hier als Ausgangspunkt, um Vergleiche mit anderen Gerbstoffen anstellen zu können. Die hierzu nothwendige Natronlauge darf höchstens 3 procentig, die Kalilauge aber 3- bis 5 procentig sein, denn in concentrirten Laugen bekommt man, wie Versuche dar-

gethan haben, absolut unbrauchbare Resultate. Je concentrirter die Lauge, desto geringer wird die Absorptionscapacität derselben. Die Gerbstoffe werden stets fein zerrieben und entweder als Pulver in ein Papier gewickelt und in die Lauge hineingeworfen, oder aber in 200 CC. Wasser digerirt, erkaltet in die Flasche eingefüllt, 7 bis 10 Grm. Kalistangen hineingeworfen, verschlossen und geschüttelt. Die Verschluckung geht vom Anfang rapid vor sich, hört bei Gallussäure bald auf, dauert aber bei Gerbsäure länger an.

Nach Mittenzwey verschlucken :

1 Grm. reines Tannin 175 CC. Sauerstoff bei 20° C.

0,7 Grm. reine Gallussäure 175 CC. Sauerstoff bei 20° C.

Mittenzwey empfiehlt, um sicher in dem Resultate zu sein, die Versuche 6—10 Mal zu wiederholen.

Es dauert jedoch, falls man den Versuch mit Sorgfalt ausführt, jeder eine halbe Stunde. Wollte man also die Bestimmungen so oft wiederholen, so müßte man die Methode als eine wenig fördernde bezeichnen. Das nach jedem Wasserzufluß in dem Spitzrohre übrig gebliebene Wasser geht beim Schütteln durch Verspritzen verloren, dadurch wird für den absorbirten Sauerstoff ein Mehrverbrauch an Wasser nöthig, wobei die Resultate stets um einige Cubikcentimeter zu hoch ausfallen.

Interessant sind einige Angaben Mittenzwey's über die Verschluckungscapacität der Gerbsäure und Gallussäure für sich in einem und demselben Zeitraume.

Der Verfasser will daraus auf den ungefähren Gehalt beider Säuren in einem Gemische schließen, eine Annahme, die bei näherer Einsicht zu gewagt erscheint und keine sicheren analytischen Belege liefern kann.

1 Grm. Gerbsäure absorbirt nach 60 Secunden langem Schütteln 23,4 CC., während 0,7 Grm. Gallussäure in derselben Zeit 71 CC. Sauerstoff absorbirt, da doch beide Men-

gen für sich nach vollständiger Absorption dasselbe Volumen, nämlich 175 CC. binden.

Darin soll man einen Fingerzeig wahrnehmen, ein Gemisch beider Säuren auf die ungefähren Gehalte beider zu untersuchen. Ein Beweis dafür, daß Mittenzwey aus einer Bedingungsgleichung zwei Unbekannte finden will, sei folgende Speculation, in welcher er vollends den Gang einer Analyse ad absurdum führt. Er hat für 2 Grm. einer Substanz gefunden, daß 140 CC. überhaupt gebunden worden sind, und darum entsprechen dieselben einem Gehalt von 0,80 Gerbsäure nach $175 : 1 = 140 : x$ und 0,56 Gallussäure nach $175 : 0,7 = 140 : x$.

Dabei weiß man aber doch nicht, wie viel Gerbsäure und wie viel Gallussäure die 2 Grm. Gemisch enthielten, denn die beiden Resultate geben nur die mögliche, jeweilige Menge einer der Substanzen an, während man doch mit Sicherheit annehmen kann, daß beide Säuren in einem sehr verschiedenen Verhältnisse ihre Vertretung in dem Gemische besitzen können. Zu einem zweiten Versuche wägt man nur so viel Substanz ab, daß dieselbe genau 175 CC. binden würde. In diesem Falle also nach der Proportion $140 : 2 = 175 : x \dots\dots 2,5$ Grm. und schüttelt 60 Secunden lang heftig. Gesetzt, man fände nach dieser Zeit 40 CC. absorbirt, so liegt hierin ein entschiedener Beweis von dem Vorhandensein beider Säuren, denn Gerbsäure für sich hätte nach 60 Secunden langem Schütteln nur 23,4 CC. und Gallussäure für sich bereits 71 CC. absorbirt. Es entfielen demnach auf die Gallussäure 16,6 CC. und auf die Gerbsäure 23,4 CC. nach $0,7 : 71 = x : 16,6 \dots\dots 2,500 - 0,163 = 2,337$. Das Gemisch könnte also 2,337 Grm. Gerbsäure und 0,163 Grm. Gallussäure enthalten. Man könnte dies also beiläufig, aber nur beiläufig annehmen, und bereits aus jenen 40 absorbirten Cubikcentimetern auf das Gewichtsverhältniß beider Säuren

schliessen. So weit ergeht sich Mittenzwey in seinen Speculationen und Folgerungen.

Ich habe getrachtet, durch Versuche das Stattfinden so innig in einander greifender Relationen zu bekräftigen, allein nie gelang es mir, bei gleicher Substanz und in derselben Zeit identische Absorptionscoëfficienten zu erhalten. Denn die Zeit allein, und diefs um so mehr ein so unendlich kleiner Bruchtheil der Zeit, als es eine Minute ist, kann unmöglich immer maassgebend sein bei der Bildung irgend einer Verbindung; für die Absorptionsmenge des Sauerstoffs aber und die Fixirung analytischer Berechnungen kann ein so geringes Zeitmaass noch weniger die Norm abgeben. Es wirken ja hier die verschiedene Concentration der Lauge, die Temperatur, die Art der Gerbstoffe, das Schütteln selbst, die Menge und Beschaffenheit der Verunreinigungen vielleicht ebenso abändernd auf das Resultat ein, wie die Spanne Zeit von 60 Secunden. Ehe man sich also zu so einem Schlusse hinneigen könnte, um mit Sicherheit das Resultat für unumstößlich zu halten, müfste man zuerst alle die Möglichkeitsverhältnisse versuchsweise durchnehmen. Das würde aber schwer halten; die Gallussäure ist, obzwar fast stete Begleiterin der Gerbsäure, in ihrem quantitativen Vorkommen nicht immer gleich vertreten. Man könnte also höchstens auf Grundlage der vorigen Analogie, jedenfalls aber mit sehr grofser Bezweiflungsmöglichkeit auf ein Verhältnifs der beiden Säuren schliessen, welches man aber wohl füglich nicht wird in Zahlen ausdrücken können, in Zahlen, welche verläfslich wären; und hier handelt es sich entweder um gänzliche Ignorirung der mehr oder weniger unwichtigen Begleiter der Gerbsäure und um die Feststellung ihrer gegenseitigen Beeinflussung in alkalischer Lösung, oder aber um die Aufindung einer Methode, welche die Gerbsäure und die sie begleitenden und beeinflussenden Nebenbestandtheile in deut-

lich redenden Zahlenverhältnissen wiedergeben würde. Mittenzwey behauptet, daß wenn man für verschiedene verschluckungsäquivalente Gemische beider Säuren genaue Zahlen für eine gewisse Zeit des Schüttelns, etwa 120 Secunden hätte, so könnte man brauchbare, positive Resultate erhalten. Diese Ansicht entbehrt aber aller wissenschaftlichen Grundlage, um sichere Resultate erhalten und mit Sicherheit auf das verschiedene Mengenverhältniß der Säuren schließen zu können. Denn es absorbiren z. B. 0,13 Grm. Gallussäure und 0,2 Grm. Gerbsäure als Gemisch in 60 Secunden 40 CC. Sauerstoff, es können aber 0,04 Grm. Gallussäure und 0,2 Grm. Gerbsäure als Gemisch in 60 Secunden ebenfalls 40 CC. Sauerstoff verschlucken, wo bleibt nun die quantitative Ermittlungsmöglichkeit? Mittenzwey hat hierüber einige Resultate verzeichnet, auf welche man sich jedoch nicht stützen kann. Er schlägt vor, die Verschluckungscapacität einer bestimmten Menge Gemisch in einer gewissen Zeit zu bestimmen, dann eine zweite äquivalente Portion zu nehmen, das Tannin mit Haut auszufüllen und die Absorptionsgröße der Gallussäure zu bestimmen. Die Differenz giebt die Absorptionscapacität des Tannins an, hat man darüber eine Tabelle, so braucht man die Gehaltsmenge an Tannin nur abzulesen. Das Verfahren ist zu umständlich, erfordert eine unendlich große Tabelle, und der Umstand, daß ganz geringe Spuren oder Mengen von Gallussäure keine Absorptionskraft ausüben, läßt das Resultat illusorisch erscheinen. Ob alle Gerbsäuren mit dem Tannin eine identische Verschluckungscapacität zeigen, oder inwiefern selbe von einander variiren, ist bisher nicht ermittelt worden; es wäre dieß jedenfalls eine besonders zu behandelnde Frage, wenn die Methode neben practischem Werth analytische Schärfe besäße, und wenn wir über die Natur der anderen Gerbsäuren bereits hinlänglich unterrichtet wären.

Selbst im Leder kann man, nach Mittenzwey, durch Einweichen von etwa 4 bis 7 Grm., Digeriren in heissem Wasser und Abkühlenlassen, Hineinwerfen von mit Papier umwickelten 10 Grm. Kalistangen, den Gehalt an Tannin ermitteln. Verwendet man das ganze Gerbematerial zur Untersuchung in der Absorptionsflasche, ohne es auszukochen, so fallen die Resultate oft bis zu 3 pC. höher aus, ein Beweis, dafs nicht aller Gerbstoff mit Wasser extrahirt wird, oder aber, dafs die Extractivkörper und andere Beimischungen in alkalischer Lösung auch eine absorbirende Wirkung auf Sauerstoff ausüben. Um stets die gleiche Temperatur in der Flasche mit jener der Atmosphäre einzuhalten, genügt es oft nicht, die Flasche mit einem Tuche zu umgeben, sondern man senkt durch den Kork in die Flasche ein Thermometer ein und beobachtet und regulirt die Temperatur — ein Umstand, der das Verfahren noch schwieriger macht, als es schon an und für sich ist. Was die Ausführung selbst anbelangt, so ist selbe sehr langwierig, eine Absorption dauert bei ununterbrochenem heftigem Schütteln mehr als eine halbe Stunde, da dieselbe gegen das Ende nur nach dem energischsten Schütteln höchstens tropfenweise erfolgt. Mittenzwey giebt nicht an, wie viel Gramme Gerbstoff er zu den Decocten verwandte, welche dann mit dem Alkali gemengt Sauerstoff absorbirten. Hallwachs wendet 30 Grm. Rinde an, dieselbe enthält 14 pC. Tannin. Das Decoct derselben verwendete er zur Absorption, und gelangte zu Resultaten. Wendete ich hingegen 200 CC. einer Tanninlösung an, die 1 Grm. Tannin in 500 CC. Wasser enthielt, so erfolgte keine Absorption. Es ist wohl unzweifelhaft, dafs bei geringer Gerbsäuremenge der Lösung die Absorptionscapacität gleich Null ist. Die Absorption gelingt nur vollständig und geht mit einer gewissen Rapidität vor sich, wenn man gröfsere Mengen fester Gerbstoffe in Anwendung bringt. Die Methode

liefert zu hohe Resultate. Die Ausführung ist höchst schwierig, wegen der peinlichen Sorgfalt, welche auf die Gleichhaltung der Temperaturverhältnisse während der ganzen Dauer der Versuche verwendet werden muß. Außerdem ist es ein großer Nachtheil der Methode, daß die Gallussäure auf Rechnung der Gerbsäure die Resultate erhöht, will man nicht außer den 6 bis 10 Controlversuchen zum Ausfällen des Tannins seine Zuflucht nehmen; — dann hat man es aber mit einer Lösung der Gallussäure zu thun, welche außerdem bei geringer Gehaltmenge schwer bestimmbar ist, und so bewegt man sich in einem Kreise von schwer zu überwindenden praktischen Manipulationen, aus welchen nur selten brauchbare Resultate zu erzielen sind.

1 Grm. Aethertannin ergab nach 6 Versuchen :
 171 — 182,4 — 176 — 175,3 — 169 — 183,5 CC.
 oder im Mittel 176,2 CC. Wasserabsorption.

Wie groß oft die Verschiedenheiten in den Resultaten sind, welche man trotz der sorgfältigsten Ausführung erhält, und woraus leicht ersichtlich wird, daß man lieber mehr als weniger Versuche anstellen muß, um gute Resultate zu erhalten, zeigen folgende Zahlen :

1 Grm. käufliches Tannin (im Laboratorium von den Practicanten dargestellt) absorbirte in 5 Versuchen :

104 — 120 — 104 — 94 — 86 CC. Wasser.

1 Grm. Gallussäure in 2 Versuchen sogar nur 97 und 106 CC., obzwar ein drittes und viertes Mal 0,75 Grm. Gallussäure 180,3 CC. und 182 CC. absorbirten.

1 Grm. Galläpfelpulver absorbirte in 4 Versuchen :
 117,24 CC., 124,5 CC., 112 CC., 109,6 CC. = 463,34 CC.,
 im Mittel 116,56 CC.

Daraus berechnet sich für 1 Grm. Galläpfel 0,66 Grm. oder 66 pC. Tannin.

1 Grm. Sumachpulver absorbirte in 4 Versuchen :

31 CC., 29 CC., 32,3 CC., 26,1 CC. Wasser, im Mittel also 29,6 CC., woraus sich für 1 Grm. Sumach 0,168 Grm. Tannin oder 16,8 pC. ergibt.

Methode Comaille.

Diese Methode beruht auf der von Millon angegebenen Thatsache, daß die organischen Substanzen sich auf dreifach verschiedene Weise verhalten, wenn man ihre Lösungen bei Gegenwart von Jodsäure erwärmt. Die erste Klasse enthält diejenigen Körper, deren Oxydation durch Jodsäure vollständig durch die Gegenwart einer sehr kleinen Menge Blausäure verhindert wird. Die zweite Klasse diejenigen, auf welche die Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure zerstörend einwirkt, und die dritte endlich die Substanzen, welche von Jodsäure in keinem Falle angegriffen werden. Bringt man nun zu Jodsäure einen von den trotz der Gegenwart der Blausäure oxydirbaren Körpern — und solche sind die Gerbstoffe —, so schadet es wenig, ob er mit fremden, unwirksamen Substanzen gemengt ist, oder ob solche durch Anwesenheit von Blausäure entstehen. Die blausaure Lösung muß sehr verdünnt sein. Man nimmt 2 Grm. wasserfreie Säure auf 100 CC. Wasser und wendet zu jeder Analyse hiervon etwa 10 Tropfen an. Bei Anwendung concentrirter Blausäure geht die Zerstörung der Gerbsäure nur sehr langsam vor sich. Ich wendete 5procentige Blausäure an und fand nach längerem, energischem Kochen die Gerbsäure unzersetzt. Man löst 1,392 Grm. Jodsäure in 1000 CC. Wasser, nimmt man hiervon 10 CC., mischt selbe mit 10 CC. einer Normalgerbsäurelösung, giebt einige Tropfen Blausäure dazu, kocht etwa eine Viertelstunde, entfärbt mit reiner Thierkohle, läßt erkalten, gießt etwa 30 CC. Jodkaliumlösung hinzu (10 Grm. Jodkalium im Liter Wasser) und titirt mit einer Zehntel-

normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Der Proceß ist ein einfacher. Jodsäure wirkt bei Blausäuregegenwart zerstörend auf die Gerbsäure, wobei Gerbsäure und Jodsäure in gewissem Verhältniß gegenseitig zerstört als freies Jod und Kohlensäure durch Kochen aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden. Ist alle Gerbsäure zerstört, so bleibt ein Jodsäurerest übrig, der sich auf verschiedene Weise bestimmen und daraus die Menge der zersetzten Jodsäure und mit ihr der Gerbsäuregehalt sich berechnen läßt. Diesen Jodsäurerest kann man auf vier verschiedene Weisen bestimmen: 1) als Silberjodür, indem man die Jodsäure mit Schwefelsäure zersetzt, 2) als jodsaures Silberoxyd, 3) mit Hülfe einer titrirten Indiglösung und Schwefelsäure, 4) indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, wodurch Jod ausgeschieden wird, und Jodkaliumlösung zugießt, worin dasselbe aufgenommen wird, mit Stärkelösung blau färbt und mit einer Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron so lange versetzt, bis Entfärbung eintritt. Alle vier Bestimmungsarten führen zu gleichen Resultaten. Da Gallus- und Gerbsäure gleichzeitig der Zerstörung durch Jodsäure unterliegen, so müßte man, um die Gallussäure für sich zu bestimmen, die Gerbsäure zuerst mit Blöfse ausfällen. Geschieht dieß nicht, so fallen die Werthe für die Gerbsäure zu hoch aus. Nach beendeter Reaction der Gerbsäure auf das Tannin ist keine Gerbsäure mehr in den Lösungen nachweisbar. Die Relation der Gerbsäuremenge zur verwendeten Jodsäure ist nicht genau proportional; ich bestimmte zuerst, wie viel unterschwefligsaures Natron ein bestimmtes Volumen Jodlösung für sich bedarf, steigerte dann die Jodsäuremenge bei Gegenwart der Gerbsäure und überzeugte mich, daß die Resultate in keiner genauen Proportionalität zu einander standen. Auch sind stets einige Versuche nothwendig, ehe man erfährt, wie viel von der Jodsäure für ein gewisses

Quantum Gerbsäure zur vollständigen Zerstörung nothwendig sind. Nimmt man zu wenig Jodsäure, so wird nach erfolgtem Kochen und nach dem Versetzen mit Salzsäure die Stärkelösung keine Blaufärbung hervorrufen können, da alles Jod der Jodsäure zur Zerstörung der Gerbsäure nothwendig war; in der Flüssigkeit liefs sich dann noch unzerstörtes Tannin nachweisen. Auch mufs das unterschwefligsaure Natron vor seiner Anwendung auf dessen Reinheit geprüft werden. Liefs sich mit Chlorbaryum keine Schwefelsäure, mit Essigsäure und Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefel, ferner nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, kein Chlor des Chlornatriums nachweisen, so kann das unterschwefligsaure Natron zur Normallösung verwendet werden. Abgesehen davon, dafs die Methode wegen der Anwendung eines so giftigen Stoffes, wie es die Blausäure ist, in der Technik als weniger empfehlenswerth erscheint, giebt selbe aufserdem wenig stichhaltige Resultate.

V e r s u c h e.

10 CC. Jodsäure verbrauchten 5,2 CC. unterschwefligsaures Natron.

Aethertannin nach 13 Versuchen :

10 CC. Aethertanninlösung und 40 CC. Jodsäure ergaben 8,2 CC. unterschwefligsaures Natron.

10 CC. Aethertanninlösung und 30 CC. Jodsäure ergaben 2,6 CC. unterschwefligsaures Natron.

Galläpfel nach 7 Versuchen :

10 CC. Galläpfel und 100 CC. Jodsäure ergaben 6,8 CC. unterschwefligsaures Natron.

10 CC. Galläpfel und 80 CC. Jodsäure ergaben 1,2 CC. unterschwefligsaures Natron.

Sumach aus 8 Versuchen :

10 CC. Sumach und 40 CC. Jodsäure ergaben 15 CC. unterschwefligsaures Natron.

Den jeweiligen Natronmengen entsprechen nach Abzug der zersetzten Jodsäure in den einzelnen Jodsäurequantitäten folgende Werthe in Grammen ausgedrückt :

0,01392 Grm. Jodsäure = 5,2 CC. unterschwefligsaures Natron.

0,022 Grm. Jodsäure = 8,2 CC. unterschwefligsaures Natron.

0,04 Grm. Jodsäure = 15 CC. unterschwefligsaures Natron.

0,182 Grm. Jodsäure = 6,8 CC. unterschwefligsaures Natron.

0,00321 Grm. Jodsäure = 1,2 CC. unterschwefligsaures Natron.

0,00696 Grm. Jodsäure = 2,6 CC. unterschwefligsaures Natron.

Daraus berechnet ergibt sich :

für Galläpfel 56,23 pC.,

für Sumach 12,89 pC. Tannin.

Daraus ist ersichtlich, dafs die Methode keine constanten Resultate liefert; selbe sind stets um etwas vom wahren Gehalt verschieden, indem sie denselben bald übersteigen, bald aber hinter demselben zurückbleiben.

R e s u m é.

Methode	in den Galläpfeln	im Sumach
Persoz	a. gewichtsanalytisch	50,6 pC. Tannin; 13,5 pC. Tannin.
	b. volumetrisch	43,31 10,28
Müller	51,5	14,8
Monier	54,2	15,5
Fleck	49,8	12,7
Handtke	50,7	13,9
Hammer	50,4	13
Loewenthal	50,5	13,85
Gerland	50	12,602
Wildenstein	52	14
Mittenzwey	66	16,8
Comaille	56,23	12,89

Aus der Zusammenstellung dieser Resultate geht deutlich genug hervor, daß neben der Hammer'schen Methode, welche stets die genauesten Werthe liefert, Loewenthal's, Fleck's und Persoz's gewichtsanalytisches Verfahren die constantesten Resultate geben. Constant deswegen, da ihre Ausführung von keinen Zufälligkeiten abhängt. Persoz's volumetrische Methode bietet bei der Berechnung der Resultate einen zu großen Spielraum, dieselben fallen gewöhnlich zu niedrig aus; da jedoch die Fixirung der Volumgröße vom Stande des Niederschlages im graduirten Cylinder bedingt ist, so können sie wohl auch den wahren Procentgehalt übersteigen.

Monier's und Mittenzwey's Methode giebt jedesmal höhere Resultate aus Gründen, die ich bereits des Weiteren in der Specialbetrachtung niederlegte. Die übrigen Methoden nehmen einen untergeordneten Rang ein. Wo es sich darum handelt möglichst genaue Bestimmungen durchzuführen, dort ist Fleck's gewichtsanalytisches Verfahren, als schnell zum Ziele führend, ein unbedingt empfehlenswerthes; — langwieriger und umständlicher ist bereits Hammer's Methode, diejenige Loewenthal's aber gestattet, wie keine andere, eine große Reihe von Analysen in der kürzesten Zeit auszuführen. Sie hat nur den einen Uebelstand, daß die Gallussäure auf Kosten des Tannins die Resultate um ein geringes zu erhöhen pflegt. Leider existirt aber zur Stunde keine einzige vortheilhafte Trennungsart beider Säuren, und diejenige Fleck's mit kohlensaurem Ammoniak könnte wohl als beachtungswerth erscheinen, wenn die Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium genauere Resultate liefern würde. Ich schliesse diese Betrachtung mit dem Bewußtsein, bei der Beantwortung dieser Frage mein Möglichstes geleistet zu haben; — wohl hätte noch manches in den Ressort dieser Abhandlung aufgenommen, die Grenzen derselben zu Ver-

gleichsanstellungen der verschiedensten Art hätten weiter auseinander gerückt werden können, allein die mir zugemessene Zeit bestimmte mich, vor der Hand nur so viel der Discussion zu unterwerfen, als nothwendig gewesen, um die rein technische Seite dieser Abhandlung einer möglichst gründlichen Auseinandersetzung zu unterziehen. Doch behalte ich mir vor, einige der hier angeregten Fragen mit nächstem eingehender zu erörtern.

Gährungserscheinungen.

In den wässerigen Lösungen der Gerbsäure, so wie in den wässerigen Decocten der verschiedenen Gerbstoffmaterialien zeigten sich bereits nach wenigen Tagen deutliche Erscheinungen eines in steter Zunahme begriffenen Gährungsprocesses. Es konnte keinem Zweifel unterliegen, daß diese Fermentation durch bereits in den Galläpfeln enthaltenes Ferment eingeleitet wurde, oder aber in Folge einer längeren Berührung mit der Atmosphäre Fermentationspilze in sich aufgenommen hat, welche die weitere Zersetzung der organischen Substanz zur Folge hatten. Da bei der Gährung Kohlensäure entwickelt wird, so konnte selbe nur auf Kosten der vorhandenen Gerbsäure gebildet werden. Es setzte sich auch in sorgfältig filtrirten Lösungen und in verschlossenen Gefäßen bei rapid fortschreitender Entmischung am Boden derselben ein helles krystallinisches Pulver nieder, welches sich als Gallussäure erwies. Sollte man aber durch längere Zeit mit Lösungen operiren, welche an ihrem bestimmten Werthe und Gehalte nichts verlieren durften, um dadurch die sich ergebenden Resultate in ihrer Verläßlichkeit nicht zu beeinträchtigen — so mußten die Lösungen in einer mehr Sicherheit bietenden Weise verwahrt oder hergestellt

werden. Wo es mit den einzelnen quantitativen Bestimmungsmethoden in Einklang gebracht werden konnte, dort verwendete ich Lösungen der Gerbsäure in absolutem Alkohol. Wo hingegen die Anwendung alkoholischer Lösungen die Resultate alterirte (z. B. Methode Wildenstein, Monier, Loewenthal), bediente ich mich wässeriger Lösungen, welche durch eine zollhohe Oelschicht vor jeder Luftberührung geschützt wurden, und sobald sich unter dem Mikroscope die geringste Fermentation als eingetreten ergab, ersetzte ich selbe durch frische Abkochungen. Denn obwohl dies Präservativmittel die Einwirkung absorbirter Fermentationspilze längere Zeit paralyisirt, ist es dennoch nicht möglich, dieselbe vollständig zu verhindern. Selbst in kochend filtrirten und hermetisch abgeschlossenen Lösungen wurde es mir unmöglich, die Gährung gänzlich zu vermeiden. Nach zweimonatlichem Stehenlassen solcher Solutionen setzte sich am Boden der Gefäße eine Schleimwolke ab, welche, alsbald sich vergrößernd, krystallinisches Pulver abschied. Schimmelbildung an der Oberfläche der Lösungen trat nur bei hinreichendem Luftzutritt ein. Da in den verschiedenen Lösungen die Schleim- und Pilzbildung einen ungleich schnellen Verlauf nahm und auch der Habitus derselben ein verschiedener zu sein schien, so wurden sieben verschiedene tanninhaltige Lösungen durch längere Zeit der Gährung überlassen und dann der mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Danach erwies sich in allen den Lösungen „*Penicillium glaucum*“ als diejenige Pilzspecies, welche in Gerbstoffsolutionen die Fermentation einleitet. Es wäre nun interessant zu wissen, wie schnell und in welcher Progression der Tanningehalt der Lösungen abnimmt, wie weit die Zersetzung geht und ob neben *Penicillium* nicht auch andere Pilze sich entwickeln würden. Diese Vermuthung bestätigte sich auch bei eingehendem Sondiren unter dem

Mikroscope, und ich führe die Resultate hier im Detail an, da sie uns einen Blick in das organische Zerstörungswesen der Pilze gewähren und in die Verschiedenheit ihres Auftretens.

I. Sumachdecoct — von massigem Schleim abfiltrirt und verschlossen setzte nach einmonatlichem Stehen abermals Schleim ab, welcher unter dem Mikroscope folgende Bestandtheile zeigte :

Stellenweise intensiv braune Flocken von Pilzmycelium, dazwischen Sporen, Gährungspilze und ein brauner Absatz.

1) Das Pilzmycelium — ist sehr reichlich vorhanden, farblos, verzweigt, dicht verfilzt, kaum gegliedert, mit kleinen Oeltropfen im Innern. Die Fäden sind höchstens 0,003 MM. dick und nur sehr selten kommen etwas dickere braune Pilzfäden vor. Ergiebt sich demnach als *Penicillium glaucum*.

2) Die Sporen — welche wahrnehmbar sind, erscheinen als meist kugelförmige, farblose Körper von 0,003 bis 0,006 MM. Dicke mit einem grossen Oeltropfen im Innern; sie sind meist einzeln, selten zu zweien verbunden, sie kommen sehr häufig vor und bilden mit obigem Mycelium die Hauptmasse. Figur 5 der Tafel zeigt dieselben bei tausendfacher Vergrößerung.

3) Der Gährungspilz *Hormiscium* in lebhafter Vermehrung begriffen. Seine Zellen sind kugelförmig, farblos und höchstens 0,0015 MM. gross. Fig. 6 der Tafel bei tausendfacher Vergrößerung.

4) Ein anderer Gährungspilz *Hormiscium* mit länglich ovalen, bis 0,0092 MM. langen schmalen Zellen, in jeder derselben befinden sich meist 2 endständige Oeltröpfchen. Fig. 7 bei tausendfacher Vergrößerung.

5) Spermatozoen — ähnliche äusserst zarte Zellchen, bis 0,0046 MM. lang, in sehr grosser Zahl vorhanden. Fig. 8 bei tausendfacher Vergrößerung.

6) Brauner Absatz, nicht organisirt, wahrscheinlich Detritus, die Pilzmyceliumflocken stellenweise stark braun färbend . . .

II. Galläpfeldecocct : Niederschlag absetzend; nach einem Monate fortgesetzter Fermentation der mikroskopischen Untersuchung unterworfen.

Der Absatz ist hell gelbbraun gefärbt und flockiger Natur.

1) Mycelium — wie beim Sumachabsud, nur bedeutend spärlicher; es ist aber in dickeren Maschen gegliedert und zeigt selten etwas

2) Sporen — welche sich als dem *Penicillium glaucum* angehörend ergaben, sie treten jedoch viel spärlicher auf, auch sind die Oeltropfen bedeutend kleiner. Fig. 9 bei tausendfacher Vergrößerung.

3) Gährungspilz *Hormiscium* mit länglich ovalen Zellen, siehe I, 4, jedoch sehr spärlich auftretend.

4) Spermationen ähnliche Körper, siehe I, 5. Auch diese Bildung ist nur spärlich vertreten . . .

5) Kleine spindelförmige Körperchen, nicht organisirt, wahrscheinlich Kryställchen gebildeter Gallussäure; sie sind höchstens 0,0022 MM. lang. Diese treten in der Sumachlösung nicht auf, da selbe einen viel zu geringen Tanningehalt besitzt, um in bemerkbarer Weise Gallussäure bilden zu können. Doch tritt selbe auch in den Sumachdecocten auf, wie später gezeigt wird, jedoch erst nach sehr langem Stehen, wobei der Bildungsproceß der Gallussäure vor sich gehen kann und eine merkliche Krystallablagerung nachweisbar wird. Der Gährungspilz I, 3 fehlt gänzlich.

Im Ganzen ist die auftretende Pilzmenge bedeutend geringer als im Sumachdecoct.

III. Eine zweite Partie Sumachdecoct, welche nach einmonatlichem Stehen keinen Schleim, sondern ein Pulver absetzte, welches sich unter dem Mikroscope als ziemlich viele dunkelbraune Flocken erwies. Mycelium und kugelige Sporen zeigen dieselben Eigenschaften wie sub I. Doch ist das Mycelium halb zersetzt. Die Sporen stehen häufig in büscheligen Gruppen, was wieder auf *Penicillium glaucum* hindeutet. Die beiden Gährungspilze *Hormiscium* sind gleichfalls vorhanden, obgleich selten. Brauner Detritus tritt gleichfalls auf und es unterscheidet sich dieser Niederschlag von demjenigen sub I. dadurch, daß die spermatienähnlichen äußerst zarten Zellchen 1, 5 in so ungeheurer Menge vorkommen, daß der Niederschlag mit freiem Auge betrachtet sich als Pulver darstellt.

IV. Schimmel auf der Oberfläche der Lösung und runde, dicht behaarte Pilze, gebildet in der aus Bleitannat dargestellten Tanninlösung, beides mit freiem Auge wahrnehmbar und in seiner äußeren Erscheinung ganz verschieden von dem Schleim, welcher in Aethertannin-solutionen entsteht.

Es ergaben sich massenhafte Pilzmyceliumfäden von 0,006 MM. Dicke. Dickere Fäden sind deutlich gegliedert, bisweilen torulös und reichlich verzweigt. Die Zellen enthalten Oeltropfen. Da und dort deutliche Büschel von Sporen, Ketten des *Penicillium glaucum*.

Der braune Schleim besteht aus *Penicillium*sporen mit Pilzmycelium nebst braunem Detritus.

Da in der Aethertanninlösung kein Detritus vorkommt, so kann man bereits aus diesem Umstande, abgesehen von allen analytischen Belegen, auf die specifisch größere Reinheit des Aethertannins schließen.

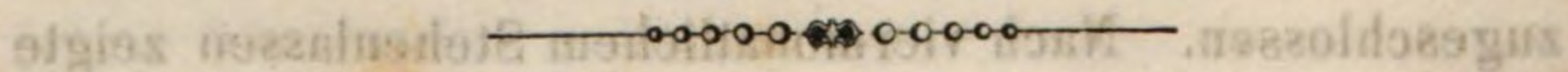
Sumachdecoct wurde siedend filtrirt und hermetisch zugeschlossen. Nach viermonatlichem Stehenlassen zeigte

es sich, daß obzwar der atmosphärische Abschluß ein vollkommener war, am Boden des Kölbchens sich ein kaum wahrnehmbares Staubwölkchen ablagerte. Unter dem Mikroscope erwies sich darin eine braune Flocke von circa 4 MM. Durchmesser, bestehend aus halb zer-
setztem braunem Pilzmycelium, vermengt mit kugeligen, ölhaltenden Sporen von 0,0023 bis 0,006 MM. Dicke, offenbar abermals *Penicillium glaucum*.

Außerdem hauptsächlich Krystalle von 0,003 bis 0,022 MM. Länge. (Gallussäure.) Fig. 10. Der Gährungspilz I, 3 hingegen nur sehr spärlich.

Aus diesen wenigen Notizen, welche eigentlich nicht in das Bereich einer analytischen Abhandlung gehören und nur für den Mikroskopiker ihr wissenschaftliches Interesse haben, geht zur Genüge hervor, daß drei verschiedene Species von Pilzen in gährenden und sich entmischenden Gerbstofflösungen vorkommen. Es ist schwer, schon jetzt zu entscheiden, in welcher Reihenfolge die einzelnen Species auftreten und ob sie etwa nach einander sich entwickeln, oder einer auf Kosten des anderen. Dasselbe gilt von *Penicillium glaucum*. Man müßte hierüber sehr viele Versuche anstellen, um den unumstößlichen Beweis zu liefern, daß *Penicillium glaucum* selbst der Siedehitze widersteht. Wiederholte Beobachtungen allein können in dieser Richtung maßgebend sein.

Der Detritus im Bleitannin endlich kann entweder von äußerst feinen Schwefelbleipartikelchen als unorganische Substanz herrühren, welche bei der Darstellung des Tannins aus Bleitannat vom Filter nicht zurückgehalten werden konnten, oder aber könnte er aus feinen Kohlentheilchen bestehen, welche der Lösung im Wasser widerstehend, beim Trocknen des Tannins, durch Ueberhitzen einer geringen Menge desselben, entstanden sein mögen.



Man bittet um Verbesserung folgender Versehen :

S. IX, Zeile 6 von unten setze nach „Beobachtungen“ ein Komma.

„ 12, „ 6 „ „ muß es heißen „Cellulose-Trümmer“.

„ 27, „ 17 „ oben „ „ „ „60 Gran (1 Gran = 87 Mgrm.)“

„ 32, „ 5 „ „ „ „ „F. M o h r“.

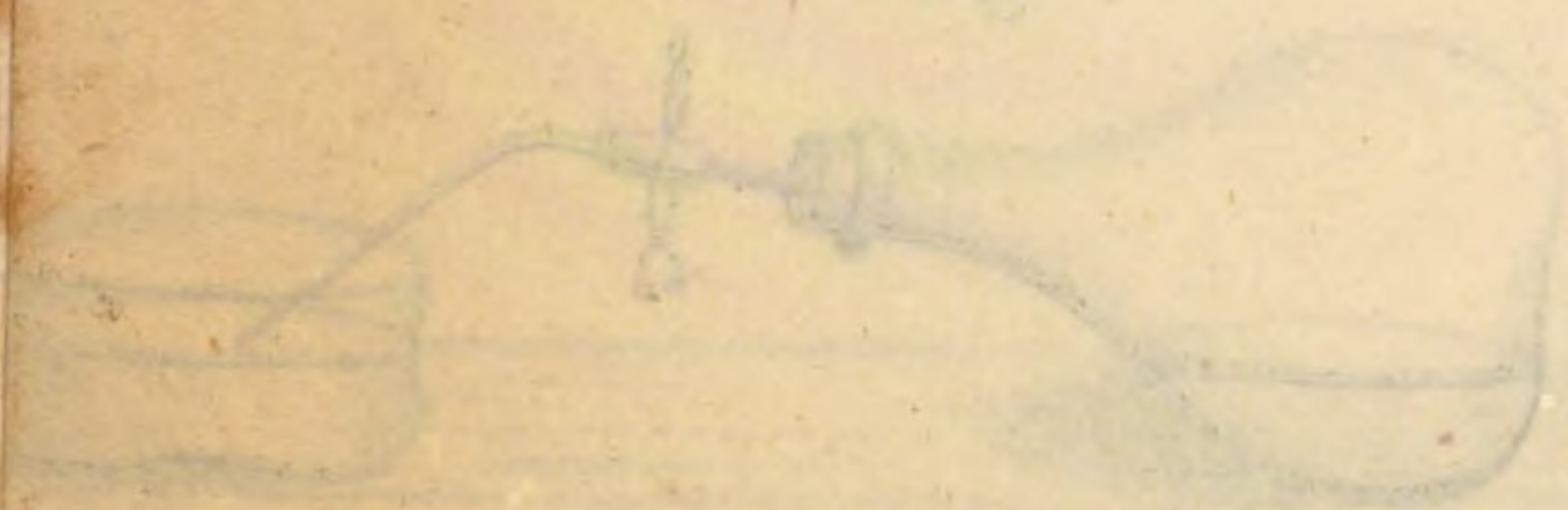
„ 39, „ 9 „ unten tilge das Wort „im“.

Man bittet um Verbesserung folgender Versuche :

8. IX.	Zeile 6 von unten	seize nach „Bachschlangen“ ein Komma
12.	„	„
27.	„	„
28.	„	„
30.	„	„

~~~~~  
Druck von Wilhelm Keller in Gießen.  
~~~~~



Section of the [illegible] and [illegible] [illegible]

100-100

Čech, Carl Otakar

Studien über quantitative Bestimmungsmethoden der Gerbsäuren

1867

Chem. 58 s

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072159-8